QUÍMICA

10a. EDICIÓN

CHANG

QUÍMICA

REVISORES TÉCNICOS

MÉXICO

Alicia Blanco Aquino
Universidad de Guadalajara

Alejandra Montes Servín
Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica del Instituto Politécnico Nacional

Rosario Alicia Gálvez Chan
Instituto Tecnológico de Sonora

Violeta Luz María Bravo Hernández
Facultad de Contaduría, UNAM

Randall Gregory Jesus Coffie Goedhoop
Tecnológico de Monterrey, Campus Guadalajara

Teresita Guadalupe Avalos Munguía
Universidad de Guadalajara

José Arturo León Velázquez
Universidad Autónoma de Sinaloa

Julio Óscar Quintana Grado
Universidad Autónoma de Chihuahua

Luis Alfonso Guerrero Rodríguez
Universidad Panamericana Campus Bonaterra

Nely Ríos Donato
Universidad de Guadalajara

Oralia Orduño Fragoza
Universidad de Sonora

Fredy Cuéllar Robles
Instituto Tecnológico de Toluca

Ma. Luisa Martínez Medel
Universidad Iberoamericana León

Víctor Hugo del Valle Muñoz
Universidad Anáhuac

Amador Osorio Pérez
Universidad Autónoma de Sinaloa

COLOMBIA

Carlos Alberto Arango M
Universidad Icesi

Óscar Eduardo Osorno Reyes
Universidad Nacional de Colombia

Jorge Hernando Castañeda Lizarazo
Universidad de América

Germán Viveros Cobo
Colegio Lacordaire - Dominicos

Jorge E. Granados A
Fundación Universidad Autónoma de Colombia

PERÚ

Susana Esther Morales Cabeza
Universidad Nacional de Piura

Tulio Guido Vignolo Boggio
Universidad Nacional de Piura

César Augusto Loayza Morales
Universidad Nacional del Centro del Perú

QUÍMICA

DÉCIMA EDICIÓN

Raymond Chang

Williams College

Revisión técnica

Rodolfo Álvarez Manzo

Departamento de Química Orgánica
Facultad de Química
Universidad Nacional Autónoma de México

Silvia Ponce López

Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores
de Monterrey, Campus Monterrey

Rosa Zugazagoitia Herranz

Universidad Autónoma Metropolitana
Unidad Xochimilco

MÉXICO • BOGOTÁ • BUENOS AIRES • CARACAS • GUATEMALA • MADRID • NUEVA YORK
SAN JUAN • SANTIAGO • SÃO PAULO • AUCKLAND • LONDRES • MILÁN • MONTREAL
NUEVA DELHI • SAN FRANCISCO • SINGAPUR • ST. LOUIS • SIDNEY • TORONTO

ACERCA DEL AUTOR

Raymond Chang nació en Hong Kong y creció en Shangai y en Hong Kong. Obtuvo la licenciatura en química por la London University, en Inglaterra y se doctoró en química en Yale University. Después de realizar su investigación posdoctoral en Washington University y enseñar durante un año en Hunter College of the City University of New York, se unió al Departamento de Química en Williams College, donde ha enseñado desde 1968.

El profesor Chang ha prestado sus servicios en el American Chemical Society Examination Committee, el National Chemistry Olympiad Examination Committee y el Graduate Record Examinations (GRE) Committee. Es editor de la obra titulada *The Chemical Educator*. Chang ha escrito libros sobre fisicoquímica, química industrial y ciencia física. También ha participado como autor de libros sobre el idioma chino, libros infantiles de fotografías y una novela de literatura juvenil.

Para relajarse, el doctor Chang cultiva un jardín selvático, juega tenis, ping-pong, toca la armónica y practica el violín.

CONTENIDO breve

CONTENIDO

Relaciones de masa en las reacciones químicas 78

Reacciones en disolución acuosa 120

7
NYY QM Restaurant

8

Enlace químico I: Conceptos básicos 364

Enlace químico II: Geometría molecular e hibridación de orbitales atómicos 408

Fuerzas intermoleculares y líquidos y sólidos 460

Propiedades físicas de las disoluciones 512

Cinética química 556

Equilibrio químico 614

Ácidos y bases 658

Equilibrios ácido-base y equilibrios de solubilidad 712

Química en la atmósfera 768

Entropía, energía libre y equilibrio 800

Electroquímica 836

Metalurgia y la química de los metales 884

PREFACIO

Desde la primera edición, mi intención ha sido escribir un texto de química general que ofrezca una base firme de conceptos y principios químicos, y que inculque en los estudiantes el reconocimiento de la función tan vital que la química desempeña en nuestra vida cotidiana. Es responsabilidad del autor del libro de texto ayudar tanto al estudiante como al maestro a lograr este objetivo; por eso, este libro contiene una amplia gama de temas presentados en una secuencia lógica. Siempre que ha sido posible, he intentado equilibrar la teoría y la práctica, así como ilustrar los principios básicos con ejemplos comunes.

En esta décima edición, como en las anteriores, mi meta ha sido crear un texto que explique con claridad conceptos abstractos, lo bastante conciso para no abrumar a los estudiantes con información extraña e innecesaria, pero lo suficientemente amplio para prepararlos para el siguiente nivel de aprendizaje. Los comentarios alentadores que he recibido de maestros y estudiantes me han convencido de la eficacia de este método.

Lo nuevo en esta edición

- Se han agregado muchos problemas **NUEVOS** de final de capítulo con la representación gráfica de moléculas, para poner a prueba las habilidades de comprensión conceptual y razonamiento crítico del estudiante. Los problemas más desafiantes se incluyen bajo la sección "Problemas especiales".
- En el capítulo 10 se incluyeron **NUEVOS** diagramas orbitales moleculares generados por computadora.
- Se han revisado y actualizado muchas secciones con base en los comentarios de revisores y usuarios. Algunos ejemplos incluyen:
  - — Tratamiento revisado de las cantidades de reactivos y productos en el capítulo 3.
  - — Explicación revisada de las ecuaciones termoquímicas en el capítulo 6.
  - — Cobertura ampliada de la carga nuclear efectiva en el capítulo 8.
  - — Tratamiento revisado del factor de orientación en el capítulo 13.
  - — Análisis revisado de la entropía en el capítulo 18.
  - — Nueva sección agregada de Química en acción (Terapia por captura neutrónica de boro) en el capítulo 23.

Resolución de problemas

Desarrollar las habilidades de resolución de problemas siempre ha sido uno de los objetivos primordiales de este texto. Las dos principales categorías de instrumentos para el aprendizaje son los ejemplos solucionados y los problemas de final de capítulo. Muchos de ellos presentan piezas adicionales de conocimiento y permiten al estudiante resolver un problema que un químico resolvería. Los ejemplos y problemas muestran a los estudiantes el mundo real de la química y aplicaciones para las situaciones cotidianas.

- **Ejemplos resueltos** siguen una estrategia probada de resolución paso por paso y su solución.
  - — **Enunciación del problema** es la presentación de los datos necesarios para resolver el problema con base en la pregunta formulada.
  - — **Estrategia** es un plan o método cuidadosamente diseñado para tener una importante función didáctica.
  - — **Solución** es el proceso de resolver por etapas un problema determinado.
  - — **Verificación** permite al estudiante verificar y comparar con la fuente de información para asegurarse de que la respuesta sea razonable.
  - — **Ejercicio de práctica** ofrece la oportunidad de resolver un problema similar con el fin de obtener destreza en la resolución de este tipo de problemas. La nota al margen enlista problemas similares adicionales para trabajar en la sección de problemas al final del capítulo.
- **Problemas de final de capítulo** están organizados de varias formas. Cada sección comprendida debajo de un encabezado temático comienza con Preguntas de repaso seguidas por Problemas. La sección de Problemas adicionales ofrece más problemas no organizados por secciones. Por último, la sección "Problemas especiales" contiene problemas con un mayor grado de dificultad.

Visualización

- **Gráficas y diagramas de flujo** son importantes en ciencia. En *Química*, los diagramas de flujo muestran el proceso mental de un concepto y las gráficas presentan datos para comprender el concepto.
- **Representación molecular** aparece en varios formatos y tiene diferentes funciones. Los modelos moleculares ayudan a visualizar las distribuciones atómicas tridimensionales de las moléculas. Finalmente, la representación macroscópica a microscópica, ayuda a los estudiantes a comprender procesos en el nivel molecular.
- **Fotografías** ayudan a los estudiantes a familiarizarse con los químicos y a comprender cómo se presentan realmente las reacciones químicas.
- **Imágenes de aparatos** permiten al estudiante visualizar la distribución real de un laboratorio químico.

Ayudas para el estudio

Ambientación

Un despliegue de dos páginas al inicio de cada capítulo consta de las secciones: sumario del capítulo y avance del capítulo.

- **Sumario del capítulo** permite al estudiante captar rápidamente el panorama de las principales ideas que se exponen en él.
- **Avance del capítulo** ofrece al estudiante una síntesis de los conceptos que se presentarán en el mismo.

Herramientas didácticas

Química abunda en ayudas didácticas útiles que se deben usar de manera constante para reforzar la comprensión de los conceptos químicos.

- **Notas al margen** se utilizan para dar sugerencias, pistas e información con el fin de enriquecer la base cognitiva del estudiante.
- **Ejemplos resueltos** junto con el Ejercicio de práctica, son una herramienta didáctica muy importante para el dominio de la química. Los pasos para la resolución de problemas guían al estudiante a través del pensamiento crítico necesario para dominar esta materia. Usar esquemas lo ayudará a comprender el funcionamiento interno de un problema (vea el ejemplo 6.1 de la página 237). Una nota al margen muestra problemas similares en la sección de problemas al final del capítulo, lo que permite aplicar un nuevo enfoque a otros problemas del mismo tipo. Las respuestas a los Ejercicios de práctica se presentan al final de los problemas del capítulo.
- **Revisión de conceptos** permite al estudiante evaluar si ha comprendido el concepto presentado en cada sección.
- **Ecuaciones básicas** se presentan dentro de cada capítulo y se resaltan para captar la atención del estudiante en cuanto al material que necesita comprender y recordar. También se presentan como parte del resumen de cada capítulo y son fácilmente identificables para fines de repaso y estudio.
- **Resumen de conceptos** ofrece un repaso rápido de los conceptos presentados y analizados a detalle dentro de cada capítulo.
- **Palabras clave** son listas de todos los términos importantes para ayudar al estudiante a comprender el lenguaje de la química.

Ponga a prueba sus conocimientos

- **Revisión de conceptos** permite al estudiante hacer una pausa y poner a prueba su comprensión del concepto presentado y analizado en determinada sección.
- **Problemas de final de capítulo** Permiten al estudiante poner en práctica sus habilidades de pensamiento crítico y resolución de problemas. Los problemas se dividen en diferentes tipos:
  - — Por sección de capítulo. Desde las Preguntas de repaso que ponen a prueba la comprensión conceptual básica, hasta los Problemas que prueban la habilidad del estudiante para la resolución de problemas pertenecientes a esa sección particular del capítulo.
  - — Los Problemas adicionales utilizan el lenguaje obtenido de las diferentes secciones y capítulos previos para su resolución.
  - — La sección de Problema especial contiene problemas más difíciles idóneos para proyectos grupales.

Relevancia práctica

En todo el libro se presentan ejemplos interesantes de las diferentes manifestaciones cotidianas de la química. Se usan analogías para ayudar a mejorar la comprensión de conceptos químicos abstractos.

- **Problemas de final de capítulo** presentan muchas preguntas relevantes para el estudiante. Ejemplos: ¿Por qué en ocasiones los entrenadores de natación vierten

una gota de alcohol en el oído de los nadadores para extraer el agua? ¿Cómo se estima la presión en un envase de refresco carbonatado antes de destaparlo?

- **Química en acción** son recuadros que aparecen en cada capítulo y que presentan una variedad de temas, cada uno con su propia historia de la manera en que la química puede afectar una parte de la vida. El estudiante aprenderá aspectos de la ciencia del buceo y la medicina nuclear, entre muchos otros temas interesantes.
- **Misterio químico** presenta al estudiante un caso misterioso. Varias preguntas químicas ofrecen pistas acerca de cómo se podría resolver el misterio. "Misterio químico" fomentará un grado de nivel de pensamiento crítico gracias a los pasos básicos para la resolución de problemas desarrollados a lo largo del texto.

Agradecimientos

Me gustaría agradecer a los siguientes revisores y participantes de simposios cuyos comentarios fueron muy valiosos para mí en la preparación de esta revisión:

Michael Abraham *University of Oklahoma*
Michael Adams *Xavier University of Louisiana*
Elizabeth Aerndt *Community College of Rhode Island*
Francois Amar *University of Maine*
Taweechai Amornsakchai, *Mahidol University*
Dale E. Arrington *Colorado School of Mines*
Mufeed M. Basti *North Carolina A&T State University*
Laurance Beauvais *San Diego State University*
Vladimir Benin *University of Dayton*
Miriam Bennett *San Diego State University*
Christine V. Bilicki *Pasadena City College*
John J. Blaha *Columbus State Community College*
Mary Jo Bojan *Pennsylvania State University*
Steve Boone *Central Missouri State University*
Timothy Brewer *Eastern Michigan University*
Michelle M. Brooks *College of Charleston*
Philip Brucat *University of Florida*
John D. Bugay *Kilgore College*
Maureen Burkhart *Georgia Perimeter College*
William Burns *Arkansas State University*
Stuart Burris *Western Kentucky University*
Les Butler *Louisiana State University*
Bindu Chakravarty *Houston Community College*
Liwei Chen *Ohio University*
Tom Clausen *University of Alaska–Fairbanks*
Allen Clabo *Francis Marion University*
Barbara Cole *University of Maine*
W. Lin Coker III *Campbell University*
Darwin Dahl *Western Kentucky University*
Erin Dahlke *Loras College*
Gary DeBoer *LeTourneau University*
Dawn De Carlo *University of Northern Iowa*
Richard Deming *California State University–Fullerton*
Gregg Dieckman *University of Texas at Dallas*
Michael Doughty *Southeastern Louisiana University*
Bill Durham *University of Arkansas*
David Easter *Texas State University–San Marcos*
Deborah Exton *University of Oregon*
David Frank *California State University–Fresno*
John Gelder *Oklahoma State University*
Leanna C. Giancarlo *University of Mary Washington*
Kenneth Goldsby *Florida State University*
Eric Goll *Brookdale Community College*
John Gorden *Auburn University*
Todor Gounev *University of Missouri–Kansas City*
Thomas Gray *University of Wisconsin–Whitewater*
Alberto Haces *Florida Atlantic University*
Michael Hailu *Columbus State Community College*
Randall Hall *Louisiana State University*
Ewan Hamilton *Ohio State University at Lima*
Gerald Handschuh *Kilgore College*
Michael A. Hauser *St. Louis Community College*
Daniel Lee Heglund *South Dakota School of Mines*
Brad Herrick *Colorado School of Mines*
Huey Hoon HNG, *Nanyang Technological University*
Byron E. Howell *Tyler Junior College*
Lee Kim Hun, *NUS High School of Math and Science*
Tara Hurt *East Mississippi Community College*
Wendy Innis-Whitehouse *University of Texas at Pan American*
Jongho Jun, *Konkuk University*
Jeffrey Keaffaber *University of Florida*
Michael Keck *Emporia State University*
MyungHoon Kim *Georgia Perimeter College*
Jesudoss Kingston *Iowa State University*
Pamela Kraemer *Northern Virginia Community College*
Bette A. Kreuz *University of Michigan–Dearborn*
Jothi V. Kumar *North Carolina A&T State University*
Joseph Kushick *Amherst College*
Richard H. Langley *Stephen F. Austin State University*
William Lavell *Camden County College*

Daniel B. Lawson *University of Michigan–Dearborn*
Young Sik Lee, *Kyung Hee University*
Clifford LeMaster *Ball State University*
Neocles Leontis *Bowling Green State University*
Alan F. Lindmark *Indiana University Northwest*
Teh Yun Ling, *NUS High School of Maths and Science*
Arthur Low *Tarleton State University*
Jeanette Madea *Broward Community College*
Steve Malinak *Washington Jefferson College*
Diana Malone *Clarke College*
C. Michael McCallum *University of the Pacific*
Lisa McCaw *University of Central Oklahoma*
Danny McGuire *Carmeron University*
Scott E. McKay *Central Missouri State University*
John Milligan *Los Angeles Valley College*
Jeremy T. Mitchell-Koch *Emporia State University*
John Mitchell *University of Florida*
John T. Moore *Stephan F. Austin State University*
Bruce Moy *College of Lake County*
Richard Nafshun *Oregon State University*
Jim Neilan *Volunteer State Community College*
Glenn S. Nomura *Georgia Perimeter College*
Frazier Nyasulu *Ohio University*
MaryKay Orgill *University of Nevada–Las Vegas*
Jason Overby *College of Charleston*
M. Diane Payne *Villa Julie College*
Lester L. Pesterfield *Western Kentucky University*
Richard Petersen *University of Memphis*
Joanna Piotrowska *Normandale Community College*
Amy Pollock *Michigan State University–East Lansing*
William Quintana *New Mexico State University*
Edward Quitevis *Texas Tech University*
Jeff Rack *Ohio University*
Lisa Reece *Ozarks Technical Community College*
Michelle Richards-Babb *West Virginia University*
Jim D. Roach *Emporia State University*
Rojrit Rojanathanes, *Chulalongkorn University*
Steve Rowley *Middlesex County College*
Kresimir Rupnik *Louisiana State University*
Somnath Sarkar *Central Missouri State University*
Jerry Sarquis *Miami University*
Susan Scheble *Metropolitan State College of Denver*
Raymond Scott *University of Mary Washington*
Thomas Selegue *Pima Community College*
Sheila R. Smith *University of Michigan–Dearborn*
David Speckhard *Loras College*
Rick Spinney *Ohio State University*
David Son *Southern Methodist University*
Larry O. Spreer *University of the Pacific*
Shane Street *University of Alabama*
Satoshi Takara *University of Hawaii*
Kimberly Trick *University of Dayton*
Bridget Trogden *Mercer University*
Cyriacus Uzomba *Austin Community College*
John B. Vincent *University of Alabama*
Thomas Webb *Auburn University*
Lyle Wescott *University of Mississippi*
Wayne Wesolowski *University of Arizona*
Ken Williams *Francis Marion University*
W.T. Wong, *The University of Hong Kong*
Troy Wood *University of Buffalo*
Gloria A. Wright *Central Connecticut State University*
Stephanie Wunder *Temple University*
Christine Yerkes *University of Illinois*
Timothy Zauche *University of Wisconsin–Platteville*
William Zoller *University of Washington*

También agradezco a las siguientes personas por todos sus comentarios y sugerencias:
Mufeed Basti *North Carolina A&T*
Ken Goldsby *Florida State University*
John Hagen *California Polytechnic University*
Joseph Keane *Muhlenberg College*
Richard Nafshun *Oregon State University*
Michael Ogawa *Bowling Green State University*
Jason Overby *College of Charleston*
John Pollard *University of Arizona*
William Quintana *New Mexico State University*
Troy Wood *University of Buffalo*
Kim Woodrum *University of Kentucky*

También me gustaría agradecer al doctor Enrique Peacock-Lopez y Desire Gijima por los diagramas orbitales generados por computadora del capítulo 10.

Como siempre, me he beneficiado de las discusiones con mis colegas del Williams College y de la correspondencia con los profesores de ahí y del extranjero.

Es un placer agradecer el apoyo que me han otorgado los siguientes miembros de la división de estudios universitarios de McGraw-Hill: Tammy Ben, Doug Dinardo, Chad Grall, Kara Kudronowicz, Mary Jane Lampe, Marty Lange, Michael Lange, Kent Peterson y Kurt Strand. En particular,

me gustaría mencionar a Gloria Schiesl por supervisar la producción, a David Hash por el diseño del libro, a John Leland por la investigación fotográfica, a Daryl Bruflodt y Judi David por el formato multimedia y a Todd Turner, gerente de marketing, por sus sugerencias y aliento. Vaya también mi agradecimiento a mis editores comerciales Tami Hodge y Thomas Timp, por sus consejos y ayuda. Por último, mi agradecimiento especial a Shirley Oberbroeckling, la editora de desarrollo, por su cuidado y entusiasmo en el proyecto, y la supervisión en cada etapa de la elaboración de esta edición.

—Raymond Chang.

Herramientas para obtener mayor provecho

Relaciones de masa
en las reacciones químicas

Azufre en combustión con el oxígeno para formar dióxido de azufre. Los modelos muestran moléculas de azufre elemental (S_8), de oxígeno y de dióxido de azufre. Cada año, alrededor de 50 millones de toneladas de SO_2 se liberan a la atmósfera.

3

Herramientas didácticas

Página de apertura de cada capítulo: Prepárese para un mayor aprovechamiento con el sumario del capítulo.

Sumario

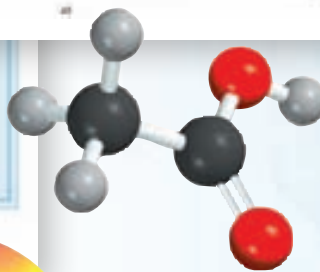
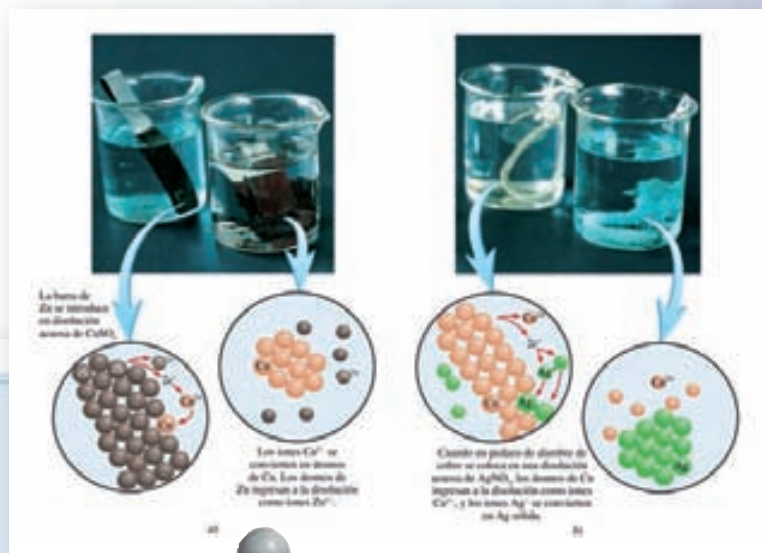
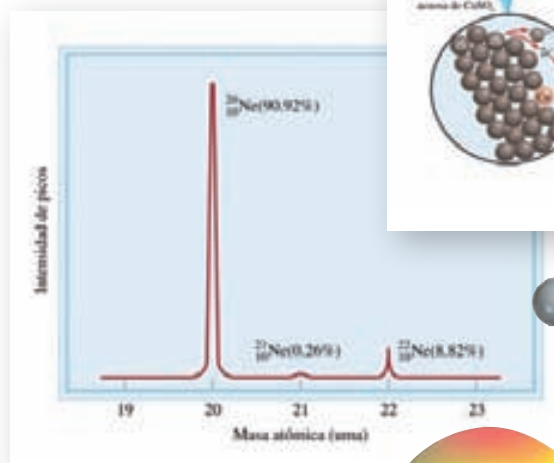
Avance del capítulo

- Iniciaremos este capítulo con el estudio de la masa de un átomo, la cual está basada en la escala del isótopo de carbono-12. A un átomo del isótopo de carbono-12 se le asigna una masa de exactamente 12 unidades de masa atómica (uma). A fin de trabajar con la escala de gramos, más conveniente, se utiliza la masa molar. La masa molar del carbono-12 tiene una masa de exactamente 12 gramos y contiene el número de Avogadro (6.022×10^{23}) de átomos. Las masas moleculares de otros elementos también se expresan en gramos y contienen el mismo número de átomos. (3.1 y 3.2)
- El análisis de la masa atómica se relaciona con la masa molecular, la cual es la suma de las masas de los átomos presentes. Aprenderemos que la forma más directa de determinar la masa atómica y molecular es mediante el uso de un espectrómetro de masas. (3.3 y 3.4)
- Para continuar con el estudio de las moléculas y compuestos iónicos, aprenderemos a calcular la composición porcentual de estas especies a partir de sus fórmulas químicas. (3.5)
- Estudiaremos cómo se determinan, mediante experimentación, la fórmula empírica y molecular de un compuesto. (3.6)
- Después aprenderemos a escribir una ecuación química para describir el resultado de una reacción química. Una ecuación química se debe balancear de manera que se pueda tener el mismo número y clase de átomos para los reactivos, las materias primas, y los productos, las sustancias formadas al final de la reacción. (3.7)
- Con base en el conocimiento adquirido de las ecuaciones químicas, continuaremos con el estudio de las relaciones de masa de las reacciones químicas. Una ecuación química permite el uso del método del mol para predecir la cantidad de producto(s) formado(s), una vez conocida la cantidad de reactivo(s) utilizado(s). Observaremos que el rendimiento de una reacción depende de la cantidad del reactivo limitante (el reactivo que se consume primero) presente. (3.8 y 3.9)
- Aprenderemos que el rendimiento real de una reacción es casi siempre menor que el pronosticado a partir de la ecuación, conocido como rendimiento teórico, debido a diversas complicaciones. (3.10)

En este capítulo estudiaremos las masas de los átomos y de las moléculas y lo que les ocurre cuando se realizan cambios químicos. El análisis se basará en la ley de la conservación de la masa.

79

Examine "Avance del capítulo" para familiarizarse con los conceptos del capítulo.

Herramientas visuales: Comprenda los principios químicos por medio de los diferentes estilos de ayudas visuales y el desglose de conceptos importantes.

Herramientas para la resolución de problemas

Ejemplos: Domine el pensamiento lógico y sistemático para la resolución de problemas.

EJEMPLO 4.7

En un experimento bioquímico, un químico necesita agregar 3.81 g de glucosa a una mezcla de reacción. Calcule el volumen en mililitros de una disolución de glucosa de 2.53 *M* que deberá utilizar para la adición.

Estrategia En primer lugar debemos determinar el número de moles contenidos en 3.81 g de glucosa y después utilizar la ecuación (4.2) para calcular el volumen.

Solución A partir de la masa molar de glucosa, escribimos

$$3.81\ \text{g}\ C_6H_{12}O_6 \times \frac{1\ \text{mol}\ C_6H_{12}O_6}{180.2\ \text{g}\ C_6H_{12}O_6} = 2.114 \times 10^{-2}\ \text{mol}\ C_6H_{12}O_6$$

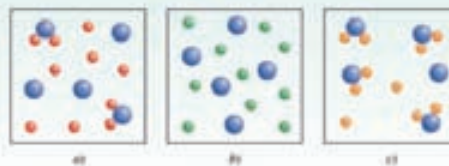
Después calculamos el volumen de la disolución que contiene 2.114×10^{-2} moles de soluto. Al reordenar la ecuación (4.2) resulta

$$V = \frac{n}{M}$$
$$= \frac{2.114 \times 10^{-2}\ \text{mol}\ C_6H_{12}O_6}{2.53\ \text{mol}\ C_6H_{12}O_6/\text{L disol}} \times \frac{1000\ \text{mL disol}}{1\ \text{L disol}}$$
$$= 8.36\ \text{mL disol}$$

Verificación Un litro de disolución contiene 2.53 moles de $C_6H_{12}O_6$. Por tanto, el número de moles en 8.36 mL o 8.36×10^{-3} L es $(2.53\ \text{mol} \times 8.36 \times 10^{-3})$ o 2.12×10^{-2} moles. La pequeña diferencia se debe a las distintas formas de redondeo.

Ejercicio de práctica ¿Qué volumen (en mililitros) de una disolución de NaOH 0.315 *M* contiene 6.22 g de NaOH?

Revisión de conceptos

Los diagramas siguientes muestran tres compuestos disueltos en agua: *a*) AB_2, *b*) AC_2 y *c*) AD_2. ¿Cuál es el electrolito más fuerte y cuál el más débil? (Por simplicidad, las moléculas de agua no se muestran.)

Revisión de conceptos: Compruebe su comprensión mediante la herramienta Revisión de conceptos que se encuentra después de las secciones correspondientes en cada capítulo.

Problemas al final del capítulo:

Practique su habilidad y conocimiento de los conceptos resolviendo los problemas que se encuentran al final de cada capítulo.

Masa atómica

Preguntas de repaso

3.1 ¿Qué es una unidad de masa atómica? ¿Por qué es necesaria la introducción de dicha unidad?

3.2 ¿Cuál es la masa (en uma) del átomo de carbono-12? ¿Por qué la masa del carbono aparece como 12.01 uma en la tabla periódica de la segunda de forros de este libro?

3.3 Explique de manera clara el significado del enunciado "la masa atómica del oro es 197.0 uma".

3.4 ¿Qué información se necesita para calcular la masa atómica promedio de un elemento?

Problemas

3.5 Las masas atómicas de $^{35}_{17}Cl$ (75.53%) y $^{37}_{17}Cl$ (24.47%) son 34.968 uma y 36.956 uma, respectivamente. Calcule la masa atómica promedio del cloro. Los porcentajes entre paréntesis indican la abundancia relativa.

3.6 Las masas atómicas de $^{6}_{3}Li$ y $^{7}_{3}Li$ son 6.0151 uma y 7.0160 uma, respectivamente. Calcule la abundancia natural de estos dos isótopos. La masa atómica promedio del Li es 6.941 uma.

3.7 ¿Cuál es la masa (en gramos) de 13.2 uma?

3.8 ¿Cuántas uma existen en 8.4 g?

Número de Avogadro y masa molar

Preguntas de repaso

3.9 Defina el término "mol". ¿Cuál es la unidad para el mol en los cálculos? ¿Qué tiene en común el mol con el par, la docena y la gruesa? ¿Qué representa el número de Avogadro?

3.10 ¿Qué es la masa molar de un átomo? ¿Cuáles son las unidades comúnmente utilizadas para masa molar?

Problemas

3.11 La población mundial es aproximadamente de 65 mil millones. Suponga que cada persona sobre la Tierra participa en un proceso de contar partículas idénticas a una rapidez de dos partículas por segundo. ¿Cuántos años llevaría contar 6.0×10^{23} partículas? Suponga años de 365 días.

3.12 El espesor de una hoja de papel es 0.0036 pulgadas. Considere que cierto libro tiene el número de Avogadro de hojas; calcule el grosor de dicho libro en años-luz. (*Sugerencia:* Vea el problema 1.47 para la definición de año-luz.)

3.13 ¿Cuántos átomos hay en 5.10 moles de azufre (S)?

3.14 ¿Cuántos moles de átomos de cobalto (Co) hay en 6.00×10^{9} (6 mil millones) de átomos de Co?

3.15 ¿Cuántos moles de átomos de calcio (Ca) hay en 77.4 g de Ca?

3.16 ¿Cuántos gramos de oro (Au) hay en 15.3 moles de Au?

3.17 ¿Cuál es la masa en gramos de un solo átomo de cada uno de los siguientes elementos? *a*) Hg, *b*) Ne.

3.18 ¿Cuál es la masa en gramos de un solo átomo de cada uno de los siguientes elementos? *a*) As, *b*) Ni.

3.19 ¿Cuál es la masa en gramos de 1.00×10^{12} átomos de plomo (Pb)?

3.20 ¿Cuántos átomos están presentes en 3.14 g de cobre (Cu)?

3.21 ¿Cuál de las siguientes cantidades contiene más átomos: 1.10 g de átomos de hidrógeno o 14.7 g de átomos de cromo?

3.22 ¿Cuál de las siguientes cantidades tiene mayor masa: 2 átomos de plomo o 5.1×10^{-23} moles de helio.

Masa molecular

Problemas

3.23 Calcule la masa molecular (en uma) de cada una de las siguientes sustancias: *a*) CH_4, *b*) NO_2, *c*) SO_3, *d*) C_6H_6, *e*) NaI, *f*) K_2SO_4, *g*) $Ca_3(PO_4)_2$.

3.24 Calcule la masa molar de cada una de las siguientes sustancias: *a*) Li_2CO_3, *b*) CS_2, *c*) $CHCl_3$ (cloroformo), *d*) $C_6H_8O_6$ (ácido ascórbico, o vitamina C), *e*) KNO_3, *f*) Mg_3N_2.

3.25 Calcule la masa molar de un compuesto si 0.372 moles de él tienen una masa de 152 g.

3.26 ¿Cuántas moléculas de etano (C_2H_6) están presentes en 0.334 g de C_2H_6?

3.27 Calcule el número de átomos de C, H y O en 1.50 g del azúcar glucosa ($C_6H_{12}O_6$).

3.28 La urea [$(NH_2)_2CO$] se utiliza, entre otras cosas, como fertilizante. Calcule el número de átomos de N, C, O e H en 1.68×10^{4} g de urea.

3.29 Las feromonas son un tipo especial de compuestos secretadas por las hembras de muchas especies de insectos con el fin de atraer a los machos para aparearse. Una feromona tiene la fórmula molecular $C_{19}H_{38}O$. Normalmente, la cantidad de esta feromona secretada por un insecto hembra es de alrededor de 1.0×10^{-12} g. ¿Cuántas moléculas hay en esta cantidad?

Problemas

3.33 El carbono tiene dos isótopos estables, $^{12}_{6}C$ y $^{13}_{6}C$, en tanto que el flúor tiene sólo un isótopo estable, $^{19}_{9}F$. ¿Cuántas señales esperaría observar en el espectro de masas del ion positivo de CF_4^+? Suponga que dicho ion no se rompe en fragmentos más pequeños.

3.34 El hidrógeno tiene dos isótopos estables, $^{1}_{1}H$ y $^{2}_{1}H$, en tanto que el azufre tiene cuatro isótopos estables, $^{32}_{16}S$, $^{33}_{16}S$, $^{34}_{16}S$ y $^{36}_{16}S$. ¿Cuántas señales esperaría observar en el espectro de masas del ion positivo sulfuro de hidrógeno H_2S^+? Suponga que el ion no se descompone en fragmentos más pequeños.

Composición porcentual y fórmulas químicas

Preguntas de repaso

3.35 Utilice el amoniaco (NH_3) para explicar el significado de la composición porcentual en masa de un compuesto.

3.36 Describa cómo el conocimiento de la composición porcentual en masa de un compuesto desconocido puede ayudar a su identificación.

3.37 ¿Cuál es el significado de la palabra "empírica" en el término fórmula empírica?

3.38 Si conocemos la fórmula empírica de un compuesto, ¿cuál otra información adicional necesitamos para determinar su fórmula molecular?

Problemas

3.39 El estaño (Sn) existe en la corteza terrestre como SnO_2. Calcule la composición porcentual en masa de Sn y de O en el SnO_2.

3.40 Durante muchos años se utilizó el cloroformo ($CHCl_3$) como anestésico de inhalación a pesar de ser también una sustancia tóxica que puede dañar el hígado, los riñones y el corazón. Calcule la composición porcentual en masa de este compuesto.

3.41 El alcohol cinámico se utiliza principalmente en perfumería, en especial en jabones y cosméticos. Su fórmula molecular es $C_9H_{10}O$. *a*) Calcule la composición porcentual en masa de C, H y O del alcohol cinámico. *b*) ¿Cuántas moléculas de alcohol cinámico están presentes en una muestra de 0.469 g?

3.42 Todas las sustancias que aparecen a continuación se utilizan como fertilizantes que contribuyen a la nitrogenación del suelo. ¿Cuál de ellas representa una mejor fuente de nitrógeno, de acuerdo con su composición porcentual en masa?

a) Urea $(NH_2)_2CO$
b) Nitrato de amonio, NH_4NO_3
c) Guanidina, $HNC(NH_2)_2$
d) Amoniaco, NH_3

3.43 La alicina es el compuesto responsable del olor característico del ajo. Un análisis de dicho compuesto muestra la siguiente composición porcentual en masa: C: 44.4%; H: 6.21%; S: 39.5%; O: 9.86%. Calcule su fórmula empírica. ¿Cuál es su fórmula molecular si su masa molar es aproximadamente de 162 g?

3.44 El peroxiacilnitrato (PAN) es uno de los componentes del esmog. Está formado por C, H, N y O. Determine la composición porcentual de oxígeno y la fórmula empírica, a partir de la siguiente composición porcentual en masa: 19.8% de C, 2.50% de H y 11.6% de N. ¿Cuál es su fórmula molecular si su masa molar es aproximadamente de 120 g?

3.45 La fórmula de la herrumbre se puede representar como Fe_2O_3. ¿Cuántas moles de Fe están presentes en 24.6 g del compuesto?

3.46 ¿Cuántos gramos de azufre (S) se necesitan para reaccionar completamente con 246 g de mercurio (Hg) para formar HgS?

3.47 Calcule la masa en gramos de yodo (I_2) que reaccionará completamente con 20.4 g de aluminio (Al) para formar yoduro de aluminio (AlI_3).

3.48 Frecuentemente se agrega fluoruro de estaño(II) (SnF_2) a los dentífricos como un ingrediente para evitar las caries. ¿Cuál es la masa de F en gramos que existe en 24.6 g de este compuesto?

3.49 ¿Cuál es la fórmula empírica de cada uno de los compuestos que tiene la siguiente composición? *a*) 2.1% de H, 65.3% de O y 32.6% de S, *b*) 20.2% de Al y 79.8% de Cl.

3.50 ¿Cuál es la fórmula empírica de cada uno de los compuestos que tiene la siguiente composición? *a*) 40.1% de C, 6.6% de H y 53.3% de O, *b*) 18.4% de C, 21.5% de N y 60.1% de K.

3.51 El agente antiaglutinante agregado a la sal de Morton es el silicato de calcio, $CaSiO_3$. Este compuesto puede absorber hasta 2.5 veces su masa en agua y sigue conservando su textura de polvo fino. Calcule la composición porcentual de $CaSiO_3$.

3.52 La fórmula empírica de un compuesto es CH. Si la masa molar de este compuesto es aproximadamente de 78 g, ¿cuál será su fórmula molecular?

3.53 La masa molar de la cafeína es 194.19 g. ¿Cuál es la fórmula molecular de la cafeína, $C_4H_5N_2O$ o bien $C_8H_{10}N_4O_2$?

3.54 Se sospecha que el glutamato monosódico (MSG), un potenciador de sabor de alimentos, es el causante del "síndrome del restaurante chino", ya que puede causar dolores de cabeza y de pecho. El MSG tiene la siguiente composición porcentual en masa: 35.51% de C, 4.77% de H, 37.85% de O, 8.29% de N y 13.60% de Na. ¿Cuál será su fórmula molecular si su masa molar es aproximadamente de 169 g?

Reacciones químicas y ecuaciones químicas

Preguntas de repaso

3.55 Utilice la formación de agua a partir de hidrógeno y oxígeno para explicar los siguientes términos: reacción química, reactivo, producto.

Final del capítulo: Al prepararse para los exámenes, ponga a prueba sus conocimientos con la ayuda de las siguientes herramientas: Ecuaciones básicas, Resumen, Términos básicos, Preguntas y problemas.

Ecuaciones básicas

$Z_{efect} = Z - \sigma$ (8.2) Definición de carga nuclear efectiva.

Resumen de conceptos

1. Los químicos del siglo XIX desarrollaron la tabla periódica acomodando los elementos en orden creciente de sus masas atómicas. Se resolvieron algunas discrepancias de las primeras versiones de la tabla periódica acomodando los elementos en orden creciente de sus números atómicos.
2. La configuración electrónica determina las propiedades de los elementos. La tabla periódica moderna clasifica los elementos de acuerdo con sus números atómicos y también según su configuración electrónica. La configuración de los electrones de valencia afecta de manera directa las propiedades de los átomos de los elementos representativos.
3. Las variaciones periódicas de las propiedades físicas de los elementos reflejan diferencias en la estructura atómica. El carácter metálico de los elementos disminuye a lo largo de un periodo: empieza con metales, continúa con metaloides y termina con no metales; además, aumenta de arriba abajo dentro de un grupo específico de elementos representativos.
4. El radio atómico varía periódicamente con la posición de los elementos en la tabla periódica. Disminuye de izquierda a derecha y aumenta de arriba abajo.
5. La energía de ionización es una medida de la tendencia de un átomo a evitar la pérdida de un electrón. A mayor energía de ionización, es mayor la fuerza de atracción del núcleo sobre el electrón. La afinidad electrónica es una medida de la tendencia de un átomo a ganar un electrón. Cuanto más positivo sea el valor de la afinidad electrónica, mayor la tendencia del átomo a ganar un electrón. Por lo general, los metales tienen bajas energías de ionización, y los no metales altas afinidades electrónicas.
6. Los gases nobles son muy estables debido a que sus subniveles externos *ns* y *np* están completamente llenos. Los metales de los elementos representativos (de los grupos 1A, 2A y 3A) tienden a perder electrones hasta que sus cationes se vuelven isoelectrónicos con el gas noble que los precede en la tabla periódica. Los no metales de los grupos 5A, 6A y 7A tienden a aceptar electrones hasta que sus aniones se vuelven isoelectrónicos con el gas noble que les sigue en la tabla periódica.

Términos básicos

Afinidad electrónica, p. 341
Carga nuclear efectiva (Z_{efect}), p. 330
Electrones internos, p. 327
Electrones de valencia, p. 327
Elementos representativos, p. 326
Energía de ionización, p. 337
Isoelectrónicos, p. 330
Óxido anfótero, p. 353
Radio atómico, p. 331
Radio iónico, p. 333
Relaciones diagonales, p. 344

Preguntas y problemas

Desarrollo de la tabla periódica

Preguntas de repaso

8.1 Describa brevemente la importancia de la tabla periódica de Mendeleev.

8.2 ¿Cuál fue la contribución de Moseley a la tabla periódica moderna?

8.3 Describa los lineamientos generales de la tabla periódica moderna.

8.4 ¿Cuál es la relación más importante entre los elementos de un mismo grupo en la tabla periódica?

Clasificación periódica de los elementos

Preguntas de repaso

8.5 ¿Cuáles de los siguientes elementos son metales, cuáles no metales y cuáles metaloides?: As, Xe, Fe, Li, B, Cl, Ba, P, I, Si.

8.6 Compare las propiedades físicas y químicas de los metales y de los no metales.

8.7 Dibuje un esquema general de una tabla periódica (no se requieren detalles). Indique dónde se localizan los metales, los no metales y los metaloides.

Herramientas para obtener mayor provecho

NOTA para el estudiante

La química general suele considerarse como una materia más difícil que las demás. En cierto sentido esto es justificable, por una razón: la química tiene un vocabulario muy especializado. En primer lugar, estudiar química es como aprender un nuevo idioma. Además, algunos de sus conceptos son abstractos. Sin embargo, si es perseverante completará este curso exitosamente y hasta es posible que lo disfrute. Aquí le presento algunas sugerencias que lo ayudarán a formar buenos hábitos de estudio y a dominar el material de este libro.

- Asista regularmente a clases y tome apuntes detallados.
- Si es posible, repase a diario los apuntes de los temas que se cubrieron ese día en clase. Utilice su libro para complementar sus notas.
- Pensamiento crítico. Pregúntese si realmente comprendió el significado de un término o el uso de una ecuación. Una buena forma de probar lo que ha aprendido es explicar un concepto a un compañero de clases o a otra persona.
- No dude en pedir ayuda al maestro o a su asistente.

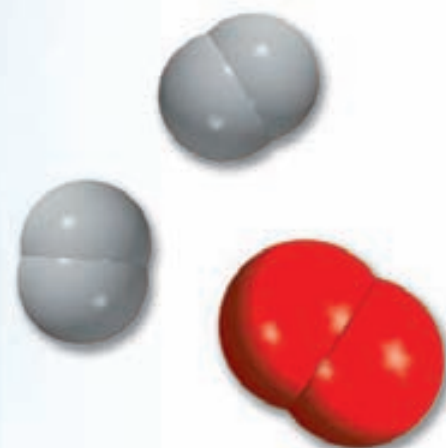
Las herramientas para la décima edición de *Química* están diseñadas para permitirle aprovechar mejor su curso de química general. La siguiente guía explica cómo obtener el mayor provecho del texto, la tecnología y otras herramientas.

- Antes de ahondar en el capítulo, lea el *sumario* y el *avance* del capítulo para darse una idea de los temas importantes. Utilice el sumario para organizar sus apuntes en clase.
- Al final de cada capítulo, encontrará un resumen de conceptos, ecuaciones básicas y una lista de términos básicos, todo lo cual le servirá como un repaso para los exámenes.
- Los términos básicos están acompañados de la página, de manera que pueda remitirse al capítulo y estudie su contexto, o bien lo revise en el glosario al final del libro.
- Un estudio detallado de los ejemplos solucionados en cada capítulo mejorará su capacidad para analizar problemas y hacer los cálculos necesarios para resolverlos. También, tómese el tiempo para resolver el ejercicio de práctica que sigue a cada ejemplo y asegúrese de que ha entendido cómo resolver el tipo de problema ilustrado en el ejemplo. Las respuestas a los ejercicios de práctica aparecen al final de cada capítulo, después de la lista de problemas. Como práctica adicional, puede recurrir a problemas similares como los que aparecen al margen del ejemplo.
- Las preguntas y problemas al final del capítulo están organizados por secciones.
- En el índice podrá encontrar rápidamente conceptos cuando esté resolviendo problemas o estudiando temas relacionados en diferentes capítulos.

Si sigue estas sugerencias y cumple asiduamente con sus tareas, encontrará que la química es una materia desafiante, pero menos difícil y mucho más interesante de lo que esperaba.

—Raymond Chang

QUÍMICA

Química
El estudio del cambio

Un globo lleno de hidrógeno explota al calentarlo con una flama. El hidrógeno gaseoso reacciona con el oxígeno que está en el aire para formar vapor de agua. La química es el estudio de las propiedades de la materia y de los cambios que ésta experimenta. Los modelos muestran las moléculas de hidrógeno, oxígeno y agua.

1

Sumario

Avance del capítulo

- Este capítulo inicia con una breve introducción al estudio de la química y su función dentro de la sociedad moderna (1.1 y 1.2)
- A continuación conoceremos las bases del método científico, que es una metodología sistemática para la investigación en todas las disciplinas científicas. (1.3)
- Definiremos el concepto de materia y observaremos que una sustancia pura puede ser un elemento o un compuesto. Distinguiremos entre una mezcla homogénea y una heterogénea. Aprenderemos que, en principio, toda la materia puede existir en cualquiera de los tres estados: sólido, líquido o gaseoso. (1.4 y 1.5)
- Para caracterizar una sustancia necesitamos conocer sus propiedades físicas, las cuales son observables sin que sus propiedades químicas e identidad sufran cambio alguno, lo que sólo puede demostrarse mediante cambios químicos. (1.6)
- Debido a que se trata de una ciencia experimental, la química involucra el uso de las mediciones. Conoceremos las unidades básicas del SI (Sistema Internacional de medidas) y emplearemos sus unidades derivadas en cantidades como el volumen y la densidad. También estudiaremos las tres escalas de temperatura: Celsius, Fahrenheit y Kelvin. (1.7)
- Con frecuencia, los cálculos químicos implican el uso de cantidades muy pequeñas o muy grandes, y una manera conveniente para tratar con algunas de estas cifras es la notación científica. En los cálculos o mediciones cada cantidad debe presentar el número adecuado de cifras significativas, las que corresponden a dígitos importantes. (1.8)
- Por último, entenderemos la utilidad del análisis dimensional para los cálculos químicos. Al considerar las unidades a lo largo de la secuencia completa de cálculos, todas las unidades se cancelarán, a excepción de aquella que se busca. (1.9)

La química es una ciencia activa y en evolución que tiene importancia vital en nuestro planeta, tanto en la naturaleza como en la sociedad. Aunque sus raíces son antiguas, la química es en todos sentidos una ciencia moderna, como veremos un poco más adelante.

Iniciaremos el estudio de la química en el nivel macroscópico, en el que es posible observar y medir los materiales que forman nuestro mundo. En este capítulo analizaremos el método científico, que es la base para la investigación no sólo en química, sino también en las demás ciencias. Luego, descubriremos la forma en que los científicos definen y caracterizan a la materia. Por último, dedicaremos un poco de tiempo al aprendizaje del manejo de los resultados numéricos de las mediciones químicas y a la resolución de problemas numéricos. En el capítulo 2 iniciaremos la exploración del mundo microscópico de átomos y moléculas.

El ideograma chino para el término química significa "el estudio del cambio".

1.1 Química: una ciencia para el siglo XXI

La ***química*** es *el estudio de la materia y los cambios que ocurren en ella*. Es frecuente que se le considere como la ciencia central, ya que los conocimientos básicos de química son indispensables para los estudiantes de biología, física, geología, ecología y muchas otras disciplinas. De hecho, la química es parte central de nuestro estilo de vida; a falta de ella, nuestra vida sería más breve en lo que llamaríamos condiciones primitivas, sin automóviles, electricidad, computadoras, discos compactos y muchas otras comodidades modernas.

Aunque la química es una ciencia antigua, sus fundamentos modernos se remontan al siglo XIX, cuando los adelantos intelectuales y tecnológicos permitieron que los científicos separaran sustancias en sus componentes y, por tanto, explicaran muchas de sus características físicas y químicas. El desarrollo acelerado de tecnología cada vez más refinada durante el siglo XX nos ha brindado medios cada vez mayores para estudiar lo que es inapreciable a simple vista. El uso de las computadoras y microscopios especiales, por citar un ejemplo, permite que los químicos analicen la estructura de los átomos y las moléculas (las unidades fundamentales en las que se basa el estudio de la química) y diseñen nuevas sustancias con propiedades específicas, como fármacos y productos de consumo no contaminantes.

En este principio del siglo XXI conviene preguntarnos qué función tendrá la ciencia central en esta centuria. Es casi indudable que la química mantendrá una función fundamental en todas las áreas de la ciencia y la tecnología. Antes de profundizar en el estudio de la materia y su transformación, consideremos algunas fronteras que los químicos exploran actualmente (figura 1.1). Sin importar las razones por las que tome un curso de introducción a la química, el conocimiento adecuado de esta disciplina le permitirá apreciar sus efectos en la sociedad y en usted.

Salud y medicina

Tres logros importantes en el siglo XX han permitido la prevención y tratamiento de enfermedades. Se trata de medidas de salud pública que establecieron sistemas sanitarios para proteger a numerosas personas contra enfermedades infecciosas; la cirugía con anestesia, que ha posibilitado a los médicos curar enfermedades posiblemente mortales, como la apendicitis, y el advenimiento de vacunas y antibióticos, que hicieron factible la prevención de enfermedades causadas por microorganismos. La terapia génica al parecer será la cuarta revolución en la medicina. (Los genes son la unidad básica de la herencia.) Se cuentan por miles las enfermedades conocidas, entre ellas la fibrosis quística y la hemofilia, ocasionadas por un daño heredado de un solo gen. Muchos otros padecimientos, como cáncer, enfermedades cardiacas, sida y artritis, resultan hasta cierto punto de alteraciones de uno o más genes relacionados con los sistemas de defensa del organismo. En la terapia génica se inserta un gen sano específico en las células del paciente para curar o aminorar esos trastornos. A fin de ejecutar esos procedimientos, el médico debe tener conocimientos sólidos de las propiedades químicas de los componentes moleculares implicados. La descodificación del genoma humano, que comprende todo el material genético de nuestro organismo y desempeña una función esencial en la terapia génica, se basa principalmente en técnicas químicas.

Los químicos de la industria farmacéutica investigan fármacos potentes con pocos o nulos efectos adversos para el tratamiento del cáncer, sida y muchas otras enfermedades, además de fármacos para aumentar el número de trasplantes exitosos de órganos. En una escala más amplia, mejorar nuestra comprensión sobre el mecanismo del envejecimiento permitirá lograr esperanza de vida más prolongada y saludable para los habitantes del planeta.

Energía y ambiente

La energía es un producto secundario de muchos procesos químicos, y al continuar el aumento en su demanda, tanto en países industrializados, entre ellos Estados Unidos, como en nacio-

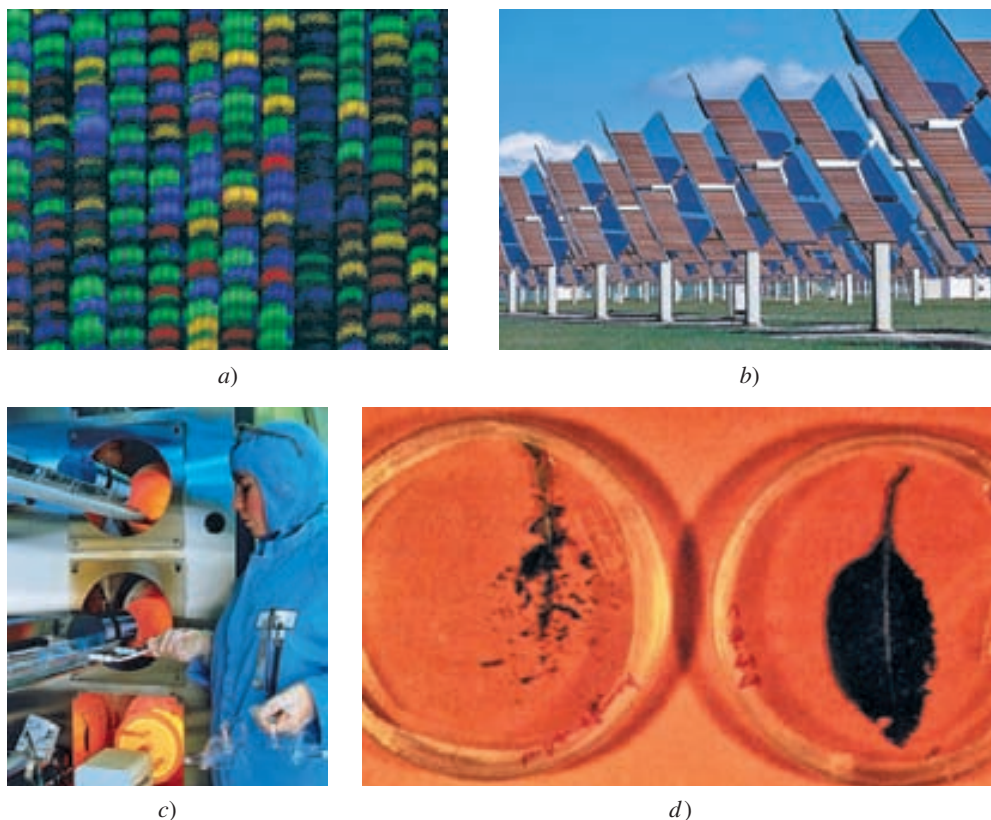



Figura 1.1 *a*) Salida de datos de un equipo automatizado secuenciador de ADN. Cada línea muestra una secuencia (indicada por colores distintos) obtenida de muestras distintas de ADN. *b*) Celdas fotovoltaicas. *c*) Oblea de silicio en fabricación. *d*) La hoja de la izquierda se tomó de una planta de tabaco no sometida a ingeniería genética y expuesta a la acción del gusano del tabaco. La hoja de la derecha sí fue sometida a ingeniería genética y apenas la atacaron los gusanos. Es factible aplicar la misma técnica para proteger las hojas de otros tipos de plantas.

nes en vías de desarrollo, como China, los químicos intentan activamente encontrar nuevas fuentes de energía. En la actualidad, las principales fuentes de energía son los combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural). Las reservas estimadas de estos combustibles durarán otros 50 a 100 años con el ritmo actual de consumo, por lo que es urgente encontrar fuentes alternas.

La energía solar al parecer es una fuente viable de energía para el futuro. Cada año, la superficie terrestre recibe de la luz solar alrededor de 10 veces la energía contenida en todas las reservas conocidas de carbón, petróleo, gas natural y uranio combinadas. Sin embargo, gran parte de esa energía se “desperdicia” al reflejarse hacia el espacio exterior. En los últimos 30 años, las intensas actividades de investigación han mostrado que la energía solar puede aprovecharse con efectividad de dos maneras. Una de ellas es su conversión directa en electricidad mediante el uso de dispositivos llamados *celdas fotovoltaicas*. La otra consiste en usar la luz solar para obtener hidrógeno a partir del agua. Luego, el hidrógeno alimenta a una *celda combustible* para generar electricidad. Aunque se han logrado adelantos en los conocimientos del proceso científico de conversión de la energía solar en electricidad, la tecnología todavía no ha mejorado al punto de que sea factible producir electricidad en gran escala y con costo económicamente aceptable. Sin embargo, se ha predicho que para el año 2050 la energía solar satisfará más de 50% de las necesidades energéticas.

Otra posible fuente de energía es la fisión nuclear, si bien el futuro de la industria nuclear en Estados Unidos y otros países es incierto a causa de preocupaciones ambientalistas sobre los desechos radiactivos de los procesos de fisión. Los químicos pueden ayudar en el mejo-

ramiento del destino final de los desechos nucleares. La fusión nuclear, el proceso que ocurre en el Sol y otras estrellas, genera enormes cantidades de energía sin producir muchos desechos radiactivos peligrosos. Al cabo de otro medio siglo, es probable que la fusión nuclear se convierta en una fuente significativa de energía.

La producción y utilización de la energía se relacionan estrechamente con la calidad del ambiente. Una desventaja importante de quemar combustibles fósiles es que se produce dióxido de carbono, que es uno de los *gases de invernadero* (es decir, los que promueven el calentamiento de la atmósfera terrestre), además de dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno, que producen la lluvia ácida y el esmog. (El aprovechamiento de la energía solar no tiene esos efectos nocivos en el ambiente.) El uso de automóviles eficientes en el consumo de combustibles y de convertidores catalíticos más efectivos debe permitir una reducción considerable de las emisiones automotrices nocivas y el mejoramiento de la calidad de la atmósfera en las áreas con tránsito vehicular intenso. Además, debe aumentar el uso de automóviles eléctricos equipados con baterías duraderas y de automóviles híbridos, alimentados por baterías y gasolina, lo que ayudará a minimizar la contaminación atmosférica.

Materiales y tecnología

La investigación y el desarrollo de la química en el siglo XX han generado nuevos materiales con efecto de mejoramiento profundo de la calidad de vida y han ayudado a mejorar la tecnología de diversas maneras. Unos cuantos ejemplos son los polímeros (incluidos el caucho y el nailon), la cerámica (como la que se usa en utensilios de cocina), los cristales líquidos (como los de las pantallas electrónicas), los adhesivos (como los usados en notas adherentes) y los materiales de recubrimiento (por ejemplo, las pinturas de látex).

¿Qué nos reserva el futuro cercano? Algo muy probable es el uso de materiales *superconductores* a temperatura ambiente. La electricidad se conduce por cables de cobre, que no son conductores perfectos. Por consiguiente, casi 20% de la energía eléctrica se pierde en forma de calor entre la planta generadora de electricidad y los hogares u oficinas, lo que constituye un desperdicio enorme. Los superconductores son materiales desprovistos de resistencia eléctrica, y por tanto conducen la electricidad sin pérdida de energía. Aunque el fenómeno de la superconductividad a temperaturas muy bajas (más de 400 grados Fahrenheit por debajo del punto de congelación del agua) se ha conocido durante más de 90 años, un adelanto importante a mediados del decenio de 1980 reveló que es posible fabricar materiales que actúen como superconductores a la temperatura ambiente o cerca de ella. Los químicos han ayudado en el diseño y síntesis de nuevos materiales promisorios en dicha búsqueda. En los 30 años siguientes, veremos la aplicación en gran escala de superconductores a altas temperaturas en la resolución de imágenes por resonancia magnética (IRM), trenes de levitación magnética y fusión nuclear.

Si fuera necesario mencionar un adelanto tecnológico que ha conformado nuestras vidas más que ningún otro, habría que señalar a las computadoras. El "motor" que impulsa la revolución de las computadoras es el microprocesador, el diminuto chip de silicio que ha servido de base para numerosas invenciones, como las computadoras portátiles y aparatos de fax. La eficiencia de los microprocesadores se juzga según la velocidad con la que realizan operaciones matemáticas, como la suma. El ritmo del progreso es tal que desde su advenimiento se ha duplicado la velocidad de los microprocesadores cada 18 meses. La calidad de un microprocesador depende de la pureza del chip de silicio y de la capacidad para agregar la cantidad necesaria de otras sustancias, situación en que los químicos desempeñan una función importante en la investigación y desarrollo de chips de silicio. En el futuro, los científicos empezarán a explorar las perspectivas de la "computación molecular", es decir, la sustitución del silicio con moléculas. Las ventajas radican en que puede lograrse que ciertas moléculas respondan a la luz, no a los electrones, con lo que se tendrían computadoras ópticas, no electrónicas. Con base en la ingeniería genética apropiada, los científicos pueden sintetizar esas moléculas con microorganismos, que sustituirían a grandes fábricas. Las computadoras ópticas también tendrían una capacidad mucho mayor de almacenamiento que las electrónicas.

Alimentos y agricultura

¿Cómo alimentar a la creciente población mundial? En países pobres, casi 80% de la fuerza laboral se dedica a la producción agrícola y la mitad del presupuesto familiar promedio se gasta en alimentos. Ello constituye una carga enorme para los recursos de esas naciones. Los factores que afectan la producción agrícola son la riqueza del suelo, los insectos y enfermedades que dañan los cultivos, y otras plantas que compiten por los nutrientes. Además de la irrigación, los agricultores recurren a fertilizantes y plaguicidas para mejorar la productividad de sus cultivos. Desde el decenio de 1950, el tratamiento de los cultivos infestados por plagas ha consistido a veces en la aplicación indiscriminada de compuestos químicos potentes. Es frecuente que tales medidas hayan tenido efectos nocivos graves en el ambiente. Inclusive el uso excesivo de fertilizantes es dañino para el suelo, el agua y el aire.

A fin de satisfacer la demanda de alimentos en el siglo XXI, deben idearse estrategias novedosas para la actividad agrícola. Se ha demostrado ya que con la biotecnología es posible obtener cultivos más abundantes y de mejor calidad. Estas técnicas se han aplicado a muchos productos agrícolas, no sólo para mejorar su producción, sino también para obtener más cosechas anuales. Por ejemplo, se sabe que cierta bacteria produce una proteína tóxica para las orugas que comen hojas. La inclusión del gen que codifica la toxina en las plantas cultivadas les brinda protección contra ellas, de modo que no se requieran los pesticidas. Los investigadores también han encontrado la forma de prevenir la reproducción de las plagas de insectos. Los insectos se comunican entre sí al emitir moléculas especiales, llamadas feromonas, ante las cuales reaccionan. La identificación y la síntesis de feromonas implicadas en el apareamiento permiten interferir en el ciclo reproductivo normal de plagas comunes, por ejemplo, al inducir el apareamiento reproductivo prematuro de los insectos o engañar a las hembras para que copulen con machos estériles. En adición, los químicos pueden idear formas de aumentar la producción de fertilizantes menos dañinos para el ambiente y sustancias que eliminen selectivamente las hierbas nocivas.

1.2 Estudio de la química

En comparación con otras disciplinas, es habitual la idea de que la química es más difícil, al menos en el nivel básico. Dicha percepción se justifica hasta cierto punto; por ejemplo, es una disciplina con un vocabulario muy especializado. Sin embargo, inclusive si éste es el primer curso de química que toma usted, ya está familiarizado con el tema mucho más de lo que supone. En las conversaciones cotidianas escuchamos palabras relacionadas con la química, si bien no necesariamente usadas en el sentido científicamente correcto. Ejemplo de ello son términos como “electrónica”, “salto cuántico”, “equilibrio”, “catalizador”, “reacción en cadena” y “masa crítica”. Además, si usted cocina, ¡entonces es un químico en ejercicio! Gracias a su experiencia en la cocina, sabe que el aceite y el agua no se mezclan y que si deja hervir el agua en la estufa llega un momento en que se evapora por completo. También aplica los principios de la química y la física cuando usa el bicarbonato de sodio en la elaboración de pan; una olla a presión para abreviar el tiempo de preparación de guisos, añade ablandador de carnes a un platillo, exprime un limón sobre rebanadas de pera para evitar que se tornen oscuras o sobre el pescado para minimizar su olor, o añade vinagre al agua en la que cuece huevos. Todos los días observamos esos cambios sin pensar en su naturaleza química. El propósito de este curso es hacer que usted piense como químico, que vea el *mundo macroscópico*, lo que podemos ver y tocar directamente, y visualice las partículas y fenómenos del *mundo microscópico* que no podemos experimentar sin la tecnología moderna y nuestra imaginación.

Al principio es factible que le confunda que su profesor de química y este libro alternen continuamente entre los mundos microscópico y macroscópico. Simplemente debe tener presente que los datos de las investigaciones químicas suelen provenir de observaciones de fenómenos a gran escala, si bien las explicaciones suelen radicar en el mundo microscópico invisible e imaginario de átomos y moléculas. En otras palabras, los químicos frecuentemente *ven* algo (en el mundo macroscópico) y *piensan* en algo más (en el mundo microscópico). Por

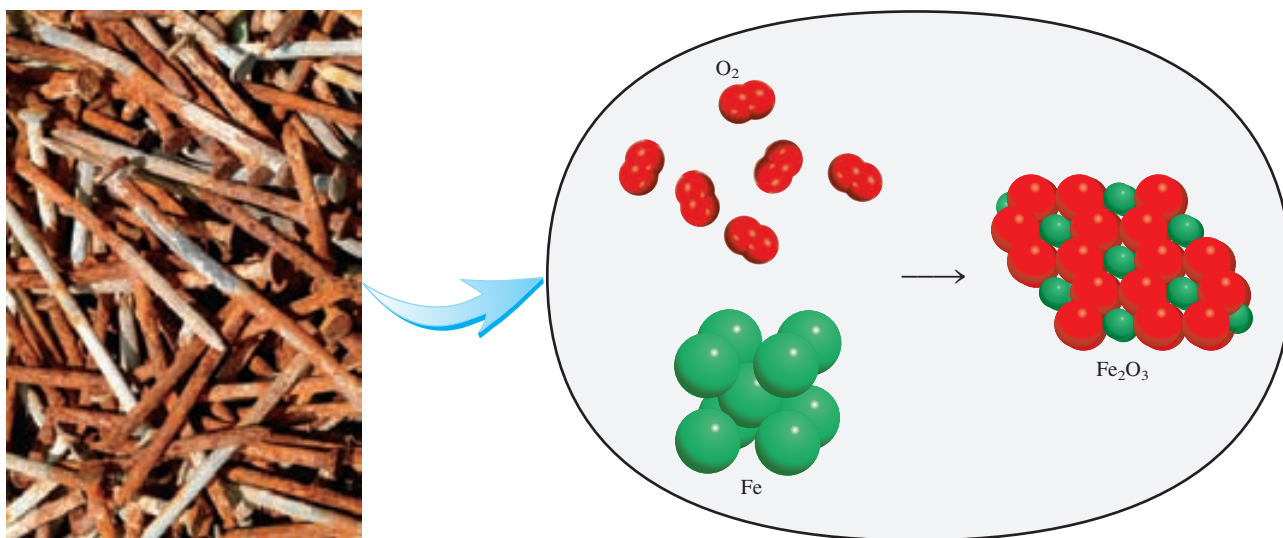



Figura 1.2 Vista molecular simplificada de la formación de la herrumbre (Fe_2O_3) a partir de átomos de hierro (Fe) y moléculas de oxígeno (O_2). En realidad, el proceso requiere agua y la herrumbre también contiene moléculas de agua.

ejemplo, al observar los clavos oxidados de la figura 1.2, un químico pensaría en las propiedades básicas de los átomos individuales del hierro y la forma en que interaccionan dichas unidades con otros átomos y moléculas para producir el cambio observado.

1.3 El método científico

Todas las ciencias, incluidas las sociales, recurren a variantes de lo que se denomina ***método científico***, que es *un enfoque sistemático para la investigación*. Por ejemplo, un psicólogo que pretende indagar el efecto del ruido en la capacidad de las personas para aprender química y un químico interesado en medir el calor liberado por la combustión del hidrógeno gaseoso en presencia de aire utilizarían aproximadamente el mismo procedimiento en sus investigaciones. El primer paso consiste en definir de manera minuciosa el problema. El siguiente es realizar experimentos, elaborar observaciones detalladas y registrar la información, o *datos*, concernientes al sistema, es decir, a la parte del universo que se investiga. (En los ejemplos recién mencionados, los sistemas son el grupo de personas que estudia el psicólogo y una mezcla de hidrógeno y aire, respectivamente.)

Los datos obtenidos en una investigación pueden ser ***cualitativos***, o sea, *consistentes en observaciones generales acerca del sistema,* y ***cuantitativos***, es decir, *comprende los números obtenidos de diversas mediciones del sistema*. En general, los químicos usan símbolos y ecuaciones estandarizados en el registro de sus mediciones y observaciones. Esta forma de representación no sólo simplifica el proceso de registro, sino que también constituye una base común para la comunicación con otros químicos.

Una vez terminados los experimentos y registrados los datos, el paso siguiente del método científico es la interpretación, en la que el científico intenta explicar el fenómeno observado. Con base en los datos recopilados, el investigador formula una ***hipótesis****, que es una explicación tentativa de un conjunto de observaciones*. Luego, se diseñan experimentos adicionales para verificar la validez de la hipótesis en tantas formas como sea posible y el proceso se inicia de nuevo. En la figura 1.3 se resumen los pasos principales del proceso de investigación.

Figura 1.3 Los tres niveles del estudio de la química y su relación. La observación corresponde a fenómenos en el mundo macroscópico; los átomos y moléculas conforman el mundo microscópico. La representación es una escritura científica abreviada que describe un experimento con símbolos y ecuaciones químicas. Los químicos usan su conocimiento de los átomos y moléculas para explicar un fenómeno observado.

Después de recopilar un gran volumen de datos, a menudo es aconsejable resumir la información de manera concisa, como una ley. En la ciencia, una ***ley*** es *un enunciado conciso, verbal o matemático, de una relación entre fenómenos que es siempre la misma bajo las mismas condiciones*. Por ejemplo, la segunda ley del movimiento de Sir Isaac Newton, que tal vez recuerde de sus cursos de física, afirma que la fuerza es igual a la masa por la aceleración ($F = ma$). El significado de esta ley es que el aumento en la masa o en la aceleración de un objeto siempre incrementa proporcionalmente su fuerza, en tanto que una disminución en la masa o en la aceleración indudablemente reduce su fuerza.

Las hipótesis que resisten muchas pruebas experimentales de su validez pueden convertirse en teorías. Una ***teoría*** es un *principio unificador que explica un conjunto de hechos o las leyes basadas en esos hechos.* Las teorías también son sometidas a valoración constante. Si una teoría es refutada en un experimento, se debe desechar o modificar para hacerla compatible con las observaciones experimentales. Aprobar o descartar una teoría puede tardarse años o inclusive siglos, en parte por la carencia de la tecnología necesaria. La teoría atómica, que es tema del capítulo 2, es un ejemplo al respecto. Se precisaron más de 2 000 años para confirmar este principio fundamental de la química que propuso Demócrito, un filósofo de la antigua Grecia. Un ejemplo más contemporáneo es la teoría del Big Bang sobre el origen del universo, que se comenta en la página 10.

Los adelantos científicos pocas veces, si acaso, se logran de manera rígida, paso a paso. En ocasiones, una ley precede a la teoría correspondiente, o viceversa. Es posible que dos científicos empiecen a trabajar en un proyecto exactamente con el mismo objetivo y terminen con enfoques del todo distintos. Después de todo, los científicos son seres humanos, y su forma de pensar y trabajar está sujeta a influencia considerable de sus antecedentes, capacitación y personalidad.

El desarrollo de la ciencia ha sido irregular y a veces ilógico. Los grandes descubrimientos son resultado de las contribuciones y experiencias acumuladas de muchos investigadores, pese a que el crédito por la formulación de una teoría o ley por lo regular se otorga a una sola persona. Por supuesto, la suerte es un factor en los descubrimientos científicos, si bien se ha afirmado que "las oportunidades favorecen a las mentes preparadas". Se requiere atención y capacidad para reconocer la importancia de un descubrimiento accidental y sacar máximo provecho de él. Es muy frecuente que el público general se entere sólo de los adelantos científicos espectaculares. Sin embargo, por cada una de esas historias muy conocidas existen cientos de casos de científicos que han dedicado años a trabajar en proyectos que finalmente terminaron siendo infructuosos, y en los que se logran resultados positivos sólo después de muchos errores y a un ritmo tan lento que pasan inadvertidos. Inclusive esas investigaciones infructuosas contribuyen de alguna manera al avance continuo del conocimiento del universo físico. Es el amor por la investigación lo que mantiene en el laboratorio a muchos científicos.

Revisión de conceptos

¿Cuál de los siguientes enunciados es verdadero?

a) Una hipótesis siempre conduce a la formulación de una ley.
b) El método científico es una secuencia rigurosa de pasos para la resolución de problemas.
c) Una ley resume una serie de observaciones experimentales; una teoría ofrece una explicación de esas observaciones.

QUÍMICA *en acción*

El helio primordial y la teoría del Big Bang

¿De dónde venimos? ¿Cómo se originó el universo? Los seres humanos nos hemos hecho estas preguntas desde que tenemos capacidad de raciocinio. La búsqueda de respuestas constituye un ejemplo del método científico.

En el decenio de 1940, el físico ruso-estadounidense George Gamow planteó la hipótesis de que el universo se inició miles de millones de años atrás con una explosión gigantesca, el *Big Bang*. En esos primeros momentos, el universo ocupaba un volumen diminuto y su temperatura era más alta de lo imaginable. Esta brillante bola de fuego de radiación mezclada con partículas microscópicas de materia se enfrió gradualmente, hasta que se formaron los átomos. Por la influencia de la fuerza de gravedad, estos átomos se agruparon para formar miles de millones de galaxias, incluida la nuestra, la Vía Láctea.

El concepto de Gamow es interesante y muy provocativo. Se ha puesto a prueba experimentalmente de diversas maneras. Por principio de cuentas, las mediciones demostraron que el universo está en expansión, es decir, que las galaxias se alejan unas de otras a gran velocidad. Este hecho es compatible con el nacimiento explosivo del universo. Al imaginar tal expansión en retroceso, como cuando se rebobina una película, los astrónomos han deducido que el universo se inició hace unos 13 000 millones de años. La segunda observación que sustenta la hipótesis de Gamow es la *detección de radiación cósmica de fondo*. A lo largo de miles de millones de años, ¡el universo inimaginablemente caliente se ha enfriado hasta una temperatura de 3 K (o sea, −270°C)! A esta temperatura, gran parte de la energía corresponde a la región de microondas. Puesto que el *Big Bang* habría ocurrido simultáneamente en todo el diminuto volumen del universo en formación, la radiación que generó debe haber llenado todo el universo. Así pues, la radiación debe ser la misma en todo el universo que observamos. De hecho, las señales de microondas que registran los astrónomos son *independientes* de la dirección.

El tercer dato que sustenta la hipótesis de Gamow es el descubrimiento del helio primordial. Los científicos piensan que el helio y el hidrógeno (los elementos más ligeros) fueron los primeros que se formaron en las etapas iniciales de la evolución cósmica. (Se cree que otros elementos más pesados, como el carbono, nitrógeno y oxígeno, se formaron más adelante por reacciones nucleares en las que participaron el hidrógeno y el helio, en el centro de las estrellas.) De ser así, un gas difuso formado por hidrógeno y helio se habría diseminado por todo el universo naciente antes de que se formaran muchas de las galaxias. En 1995, los astrónomos que analizaron la luz ultravioleta proveniente de un lejano *quasar* (poderosa fuente de luz y de señales de radio que se considera como una galaxia en explosión en el borde del universo) descubrieron que una parte de la luz era absorbida por los átomos de helio en su trayecto a la Tierra. Puesto que el quasar en cuestión dista de nuestro planeta más de 10 000 millones de años luz (un año luz es la distancia que recorre la luz en un año), la luz que llega a la Tierra corresponde a fenómenos que ocurrieron hace más de 10 000 millones de años. ¿Por qué el hidrógeno no fue el elemento más abundante que se detectó? El átomo de hidrógeno tiene un solo electrón, que se desprende por la luz de un quasar en el proceso llamado *ionización*. Los átomos de hidrógeno ionizados no pueden absorber en absoluto la luz del quasar. Por otra parte, el átomo de helio tiene dos electrones. La radiación puede quitarle al helio uno de sus electrones; pero no siempre ambos. Los átomos de helio ionizados todavía absorben luz y, por tanto, son detectables.

Foto a color de alguna galaxia distante, incluyendo la posición de un quasar.

Los defensores de la explicación de Gamow se regocijaron ante la detección de helio en los confines distantes del universo. En reconocimiento de todos los datos sustentadores, los científicos ahora se refieren a la hipótesis de Gamow como teoría del Big Bang.

1.4 Clasificación de la materia

Al principio del capítulo definimos la química como el estudio de la materia y los cambios que experimenta. La ***materia*** es *todo lo que ocupa espacio y tiene masa*. La materia incluye lo que podemos ver y tocar (como el agua, la tierra y los árboles) y lo que no podemos ver ni tocar (como el aire). Así pues, todo en el universo tiene una conexión “química”.

Los químicos distinguen varios subtipos de materia con base en su composición y propiedades. La clasificación de la materia incluye sustancias, mezclas, elementos y compuestos, además de los átomos y moléculas, que estudiaremos en el capítulo 2.

Sustancias y mezclas

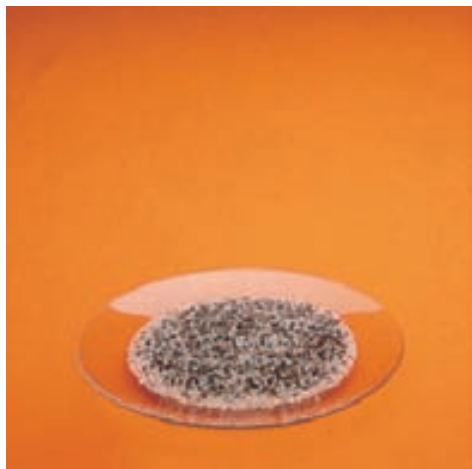
Una ***sustancia*** es *una forma de materia que tiene composición definida (constante) y propiedades distintivas*. Son ejemplos de ello el agua, amoniaco, azúcar de mesa (sacarosa), oro y oxígeno. Las sustancias difieren entre sí por su composición y se pueden identificar según su aspecto, color, sabor y otras propiedades.

Una ***mezcla*** es *una combinación de dos o más sustancias en la que éstas conservan sus propiedades*. Algunos ejemplos familiares de ello son el aire, las bebidas gaseosas, la leche y el cemento. Las mezclas no poseen composición constante. Por tanto, las muestras de aire obtenidas en distintas ciudades probablemente diferirán en su composición a causa de diferencias de altitud, contaminación atmosférica, etcétera.

Las mezclas pueden ser homogéneas o heterogéneas. Cuando se disuelve una cucharada de azúcar en agua, se obtiene una ***mezcla homogénea***, en la que *la composición de la mezcla es uniforme*. Sin embargo, al mezclar arena con virutas de hierro, tanto una como las otras se mantienen separadas (figura 1.4). En tal caso, se habla de una ***mezcla heterogénea*** porque *su composición no es uniforme*.

Cualquier mezcla, sea homogénea o heterogénea, se puede formar y luego separar por medios físicos en sus componentes puros sin cambiar la identidad de tales componentes. Así pues, el azúcar se puede recuperar de una disolución acuosa al calentar esta última y evaporarla por completo. La condensación del vapor permite recuperar el agua. En cuanto a la separación de la mezcla hierro-arena, es posible usar un imán para separar las virutas de hierro, ya que el imán no atrae a la arena misma [figura 1.4*b*)]. Después de la separación, los componentes de la mezcla tendrán la misma composición y propiedades que al principio.

Elementos y compuestos

Las sustancias pueden ser elementos o compuestos. Un ***elemento*** es *una sustancia que no se puede separar en otras más sencillas por medios químicos*. Hasta la fecha se han identificado 117 elementos. La mayoría de ellos se encuentran de manera natural en la Tierra. Los otros se han obtenido por medios científicos mediante procesos nucleares, que son tema del capítulo 23 de este texto.

a)

b)

Figura 1.4 *a*) La mezcla contiene virutas de hierro y arena. *b*) Un imán permite separar las virutas de hierro de la mezcla. Esta misma técnica se usa en mayor escala para separar hierro y acero de objetos no magnéticos, como aluminio, vidrio y plásticos.

TABLA 1.1 Algunos elementos comunes y sus símbolos

Nombre	Símbolo	Nombre	Símbolo	Nombre	Símbolo
Aluminio	Al	Cromo	Cr	Oro	Au
Arsénico	As	Estaño	Sn	Oxígeno	O
Azufre	S	Flúor	F	Plata	Ag
Bario	Ba	Fósforo	P	Platino	Pt
Bismuto	Bi	Hidrógeno	H	Plomo	Pb
Bromo	Br	Hierro	Fe	Potasio	K
Calcio	Ca	Magnesio	Mg	Silicio	Si
Carbono	C	Manganeso	Mn	Sodio	Na
Cloro	Cl	Mercurio	Hg	Tungsteno	W
Cobalto	Co	Níquel	Ni	Yodo	I
Cobre	Cu	Nitrógeno	N	Zinc	Zn

Por conveniencia, los químicos usan símbolos de una o dos letras para representar a los elementos. La primera letra del símbolo *siempre* es mayúscula, no así la letra siguiente. Por ejemplo, Co es el símbolo del elemento cobalto, en tanto que CO es la fórmula de la molécula monóxido de carbono. En la tabla 1.1 se muestran los nombres y símbolos de algunos de los elementos más comunes. Los símbolos de algunos elementos se derivan de su nombre en latín, por ejemplo, Au de *aurum* (oro), Fe de *ferrum* (hierro) y Na de *natrium* (sodio), en cambio, en muchos otros casos guardan correspondencia con su nombre en inglés. En el apéndice 1 se incluye una lista del origen de los nombres de los elementos y de los científicos que los descubrieron.

Los átomos de muchos elementos pueden interactuar entre sí para formar compuestos. Por ejemplo, la combustión del hidrógeno gaseoso con el oxígeno gaseoso forma agua, cuyas propiedades difieren claramente de las correspondientes a los elementos que la forman. El agua consiste en dos partes de hidrógeno por una de oxígeno. Esta composición no se modifica, sin importar que el agua provenga de un grifo en Estados Unidos, de un lago en Mongolia o de las capas de hielo de Marte. Así pues, el agua es un ***compuesto***, o sea, *una sustancia formada por átomos de dos o más elementos unidos químicamente en proporciones fijas*. A diferencia de las mezclas, los compuestos sólo se pueden separar en sus componentes puros por medios químicos.

Las relaciones entre los elementos, compuestos y otras categorías de materia se resumen en la figura 1.5.

Revisión de conceptos

¿Cuál de los siguientes diagramas representa elementos y cuál representa compuestos? Cada esfera de color (o esfera truncada) representa a un átomo.

a) *b*) *c*) *d*)

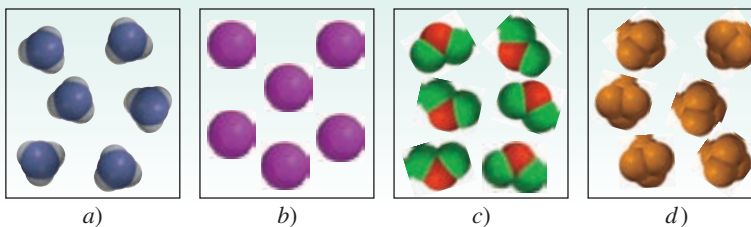
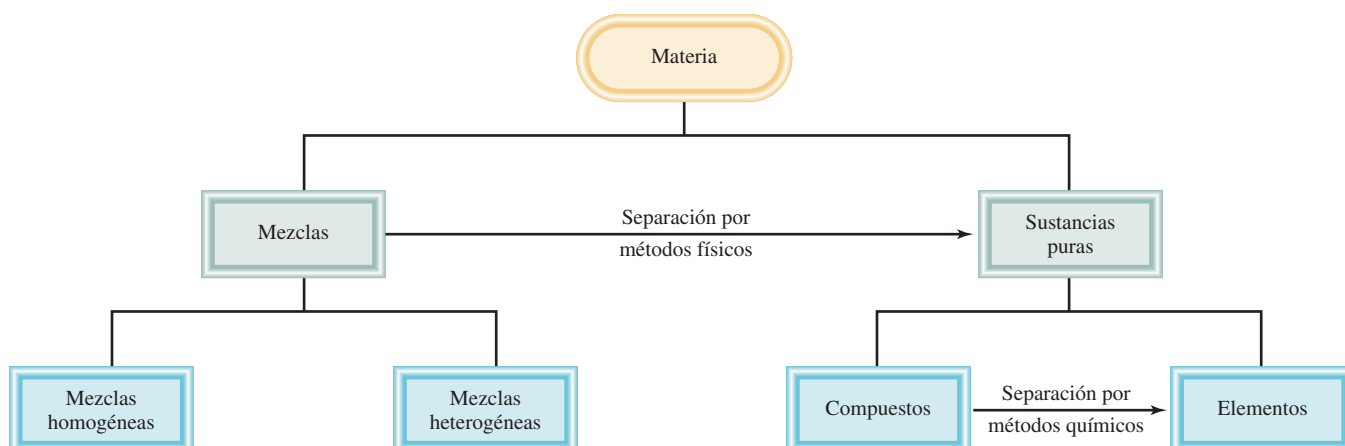



Figura 1.5 Clasificación de la materia.

1.5 Los tres estados de la materia

Al menos en principio, todas las sustancias pueden existir en tres estados: sólido, líquido y gaseoso. Como se muestra en la figura 1.6, los gases difieren de los líquidos y sólidos en la distancia que media entre las moléculas. En un sólido, las moléculas se mantienen juntas de manera ordenada, con escasa libertad de movimiento. Las moléculas de un líquido están cerca unas de otras, sin que se mantengan en una posición rígida, por lo que pueden moverse. En un gas, las moléculas están separadas entre sí por distancias grandes en comparación con el tamaño de las moléculas mismas.

Son posibles las conversiones entre los tres estados de la materia sin que cambie la composición de la sustancia. Al calentar un sólido (por ejemplo, el hielo) se funde y se transforma en líquido (agua). (La temperatura en la que ocurre esa transición se denomina *punto de fusión*.) Su calentamiento adicional convierte al líquido en gas. (Esta conversión sobreviene en el *punto de ebullición* del líquido.) Por otra parte, el enfriamiento de un gas hace que se condense en la forma de líquido. Al enfriar adicionalmente este líquido, se congela a su forma

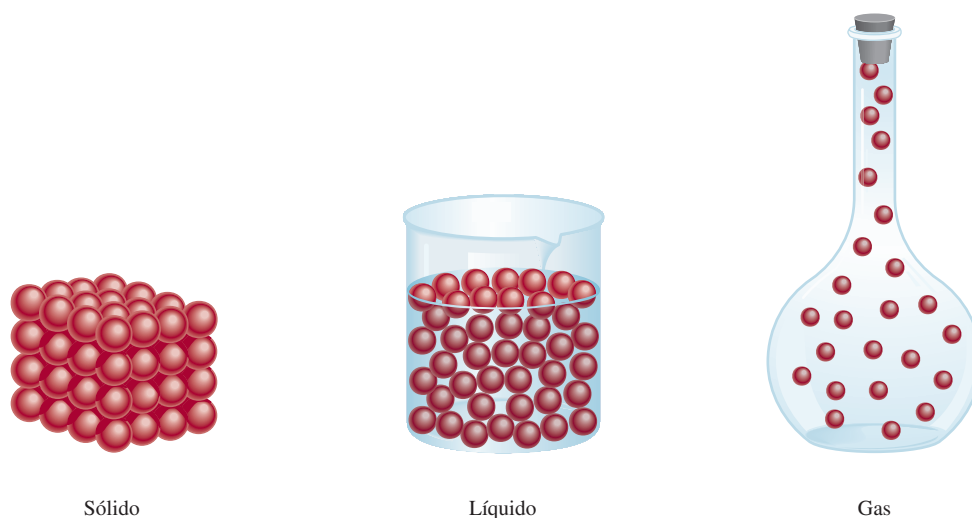
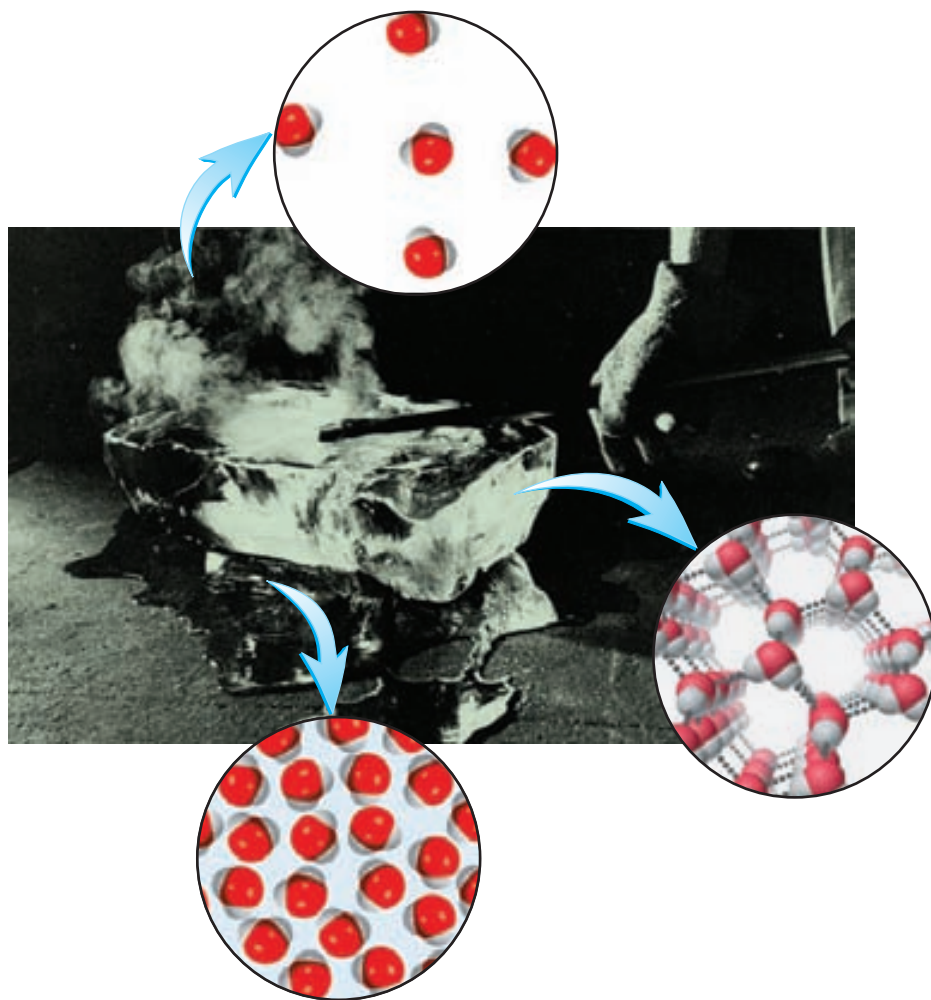



Figura 1.6 Representación microscópica de un sólido, un líquido y un gas.

Figura 1.7 Los tres estados de la materia. Un lingote caliente transforma el hielo en agua y luego en vapor de agua.

sólida. Los tres estados de la materia se muestran en la figura 1.7. Advierta que las propiedades del agua son únicas entre las sustancias comunes, ya que las moléculas en su estado líquido están más cerca unas de otras que en el estado sólido.

Revisión de conceptos

Un cubo de hielo se colocó en un recipiente cerrado. Cuando se calienta, el cubo de hielo primero se derrite y después el agua hierve hasta formar vapor. ¿Cuál de los siguientes enunciados es verdadero?

a) La apariencia física del agua es diferente en cada etapa de cambio.
b) La masa de agua es la mayor para el cubo de hielo y la menor para el vapor.

1.6 Propiedades físicas y químicas de la materia

Se identifican las sustancias por sus propiedades y su composición. El color, punto de fusión y punto de ebullición son propiedades físicas. Una ***propiedad física*** *se puede medir y observar sin que se modifique la composición o identidad de la sustancia*. Por ejemplo, es posible

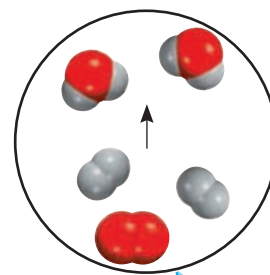
medir el punto de fusión del hielo al calentar un bloque de hielo y registrar la temperatura en la que se convierte en agua. El agua difiere del hielo sólo en su aspecto, no en su composición, de modo que se trata de un cambio físico; es posible congelar el agua para obtener de nuevo hielo. De esta manera, el punto de fusión de una sustancia es una propiedad física. De manera similar, cuando se afirma que el helio gaseoso es más ligero que el aire se hace referencia a una propiedad física.

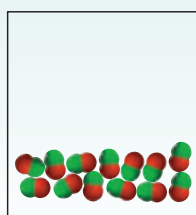
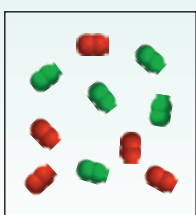
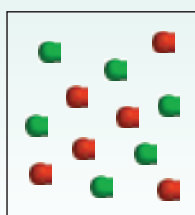
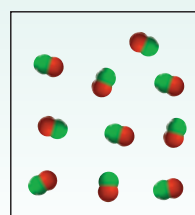
Por otra parte, la aseveración: "el hidrógeno se quema en presencia de oxígeno para formar agua", describe una ***propiedad química*** del hidrógeno, ya que *a fin de observar esta propiedad debe ocurrir un cambio químico*, en este caso, la combustión. Después del cambio, desaparece la sustancia química original, el hidrógeno, y sólo queda otra sustancia química distinta, el agua. Es *imposible* recuperar el hidrógeno a partir del agua mediante un cambio físico, como la ebullición o congelación.

Combustión del hidrógeno en el aire para formar agua.

Cada vez que se cuece un huevo, ocurre un cambio químico. Cuando se someten a temperaturas cercanas a 100ºC, la yema y la clara experimentan cambios que no sólo modifican su aspecto físico, sino también su composición química. Después, al comerse, el huevo se modifica de nuevo, por efecto de sustancias del cuerpo humano llamadas *enzimas*. Esta acción digestiva es otro ejemplo de un cambio químico. Lo que ocurre durante la digestión depende de las propiedades químicas de las enzimas y los alimentos.

Todas las propiedades mensurables de la materia corresponden a una de dos categorías adicionales: propiedades extensivas y propiedades intensivas. El valor medido de una ***propiedad extensiva*** *depende de la cantidad de materia que se considere.* La ***masa***, que *es la cantidad de materia en una muestra dada de una sustancia*, es una propiedad extensiva. Más materia significa más masa. Los valores de una misma propiedad extensiva pueden sumarse. Por ejemplo, dos monedas de cobre tienen la misma masa combinada que la suma de las masas de cada moneda, en tanto que la longitud de dos canchas de tenis es la suma de las longitudes de ambas canchas. El ***volumen***, que se define como la *longitud elevada al cubo*, es otra propiedad extensiva. El valor de una cantidad extensiva depende de la cantidad de materia.

El valor medido de una ***propiedad intensiva*** *no depende de cuánta materia se considere*. La ***densidad***, que se define como *la masa de un objeto dividida entre su volumen*, es una propiedad intensiva. También lo es la temperatura. Suponga que se tienen dos matraces llenos de agua que está a la misma temperatura. Si se combinan para tener un solo volumen de agua en un matraz más grande, la temperatura de este mayor volumen de agua será la misma que en los dos matraces separados. A diferencia de la masa, longitud y volumen, la temperatura y otras propiedades intensivas no son aditivas.

Revisión de conceptos

El diagrama en *a*) muestra un compuesto integrado por átomos de dos elementos (representados por las esferas rojas y verdes) en estado líquido. ¿Cuál de los diagramas en *b*) a *d*) representa un cambio físico y cuál un cambio químico?

a)

b)

c)

d)

1.7 Mediciones

Los químicos frecuentemente realizan mediciones que usan en cálculos para obtener otras cantidades relacionadas. Los diferentes instrumentos permiten medir las propiedades de una sustancia: con una cinta métrica se mide la longitud; con la bureta, pipeta, probeta graduada y matraz volumétrico, el volumen (figura 1.8); con la balanza, la masa, y con el termómetro, la temperatura. Estos instrumentos proporcionan mediciones de ***propiedades macroscópicas*** que *pueden determinarse directamente*. Las ***propiedades microscópicas***, *en la escala atómica o molecular, tienen que determinarse con un método indirecto*, como analizaremos en el capítulo 2.

Una cantidad medida suele describirse como un número con una unidad apropiada. Afirmar que la distancia en automóvil entre Nueva York y San Francisco por cierta carretera es de 5 166 no tiene sentido. Se requiere especificar que la distancia es de 5 166 km. Lo mismo es válido en química; las unidades son esenciales para expresar correctamente las mediciones.

Unidades del Sistema Internacional (SI)

Durante muchos años, los científicos registraron las mediciones en *unidades métricas* que se relacionan de manera decimal, es decir, con base en potencias de diez. Sin embargo, en 1960 la Conferencia General de Pesos y Medidas, que es la autoridad internacional en cuanto a unidades, propuso un sistema métrico revisado, al que se llamó ***Sistema Internacional de Unidades*** (abreviado ***SI***, del francés *S*ystème *I*nternational d'Unités). En la tabla 1.2 se muestran las siete unidades básicas del SI. Todas las demás unidades de medición se derivan de ellas. Al igual que las unidades métricas, las del SI se modifican de manera decimal con prefijos, como se ilustra en la tabla 1.3. En este texto se utilizan tanto las unidades métricas como las del SI.

Las mediciones que se utilizan frecuentemente en el estudio de la química son las de tiempo, masa, volumen, densidad y temperatura.

Figura 1.8 Algunos dispositivos de medición comunes en los laboratorios de química. No se ilustran a escala proporcional. Los usos de estos dispositivos de medición se analizan en el capítulo 4.

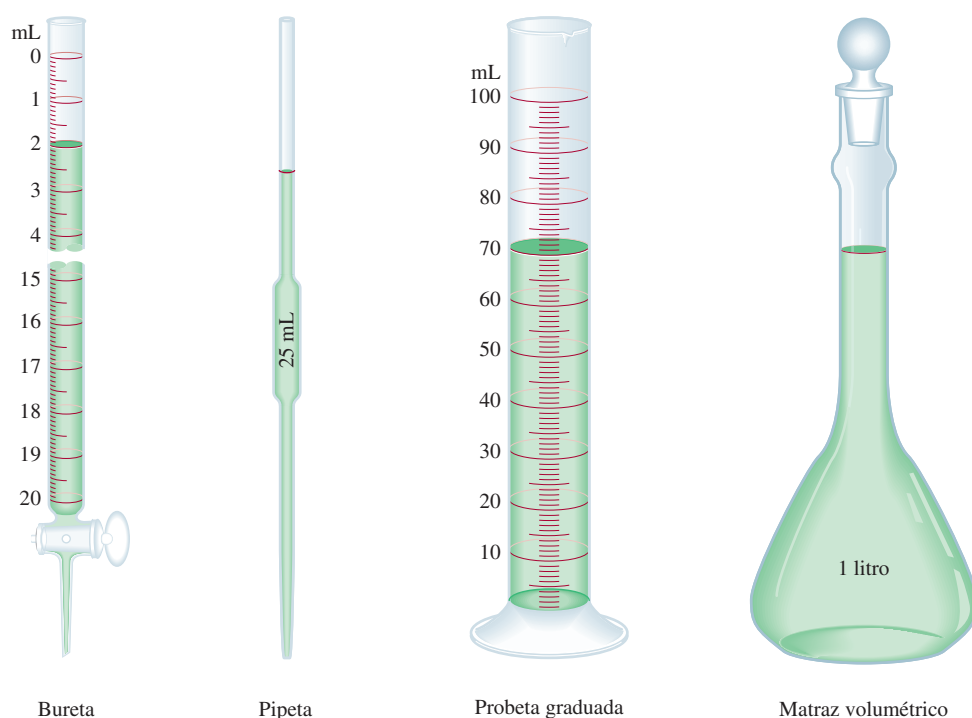



TABLA 1.2 Unidades básicas del Sistema Internacional

Cantidad básica	Nombre de la unidad	Símbolo
Longitud	metro	m
Masa	kilogramo	kg
Tiempo	segundo	s
Corriente eléctrica	amperio	A
Temperatura	kelvin	K
Cantidad de sustancia	mol	mol
Intensidad luminosa	candela	cd

TABLA 1.3 Prefijos usados con las unidades del Sistema Internacional

Prefijo	Símbolo	Significado	Ejemplo
tera-	T	1 000 000 000 000, o 10^{12}	1 terámetro (Tm) $= 1 \times 10^{12}$ m
giga-	G	1 000 000 000, o 10^{9}	1 gigámetro (Gm) $= 1 \times 10^{9}$ m
mega-	M	1 000 000, o 10^{6}	1 megámetro (Mm) $= 1 \times 10^{6}$ m
kilo-	k	1 000, o 10^{3}	1 kilómetro (km) $= 1 \times 10^{3}$ m
deci-	d	1/10, o 10^{-1}	1 decímetro (dm) = 0.1 m
centi-	c	1/100, o 10^{-2}	1 centímetro (cm) = 0.01 m
mili-	m	1/1 000, o 10^{-3}	1 milímetro (mm) = 0.001 m
micro-	μ	1/1 000 000, o 10^{-6}	1 micrómetro (μm) $= 1 \times 10^{-6}$ m
nano-	n	1/1 000 000 000, o 10^{-9}	1 nanómetro (nm) $= 1 \times 10^{-9}$ m
pico-	p	1/1 000 000 000 000, o 10^{-12}	1 picómetro (pm) $= 1 \times 10^{-12}$ m

Note que el prefijo métrico sólo representa un número:

1 mm $= 1 \times 10^{-3}$ m

Un astronauta salta sobre la superficie lunar.

Masa y peso

Aunque los términos "masa" y "peso" suelen usarse indistintamente, en sentido estricto se trata de cantidades diferentes. Mientras que la masa es una medición de la cantidad de materia en un objeto, el ***peso***, en sentido técnico, es *la fuerza que ejerce la gravedad sobre un objeto.* Una manzana que cae de un árbol es atraída hacia abajo por la gravedad de la Tierra. La masa de la manzana es constante y no depende de su ubicación, en tanto que el peso sí. Por ejemplo, en la superficie de la Luna la manzana pesaría apenas una sexta parte de lo que pesa en la Tierra, ya que la gravedad lunar equivale a un sexto de la terrestre. La menor gravedad de la Luna permitió que los astronautas saltaran sin dificultad en su superficie, pese a los voluminosos trajes y equipo. Los químicos se interesan principalmente en la masa, que puede determinarse con facilidad con una balanza; por extraño que parezca, el proceso de medir la masa se llama *pesada*.

La unidad básica de masa del SI es el *kilogramo* (kg). A diferencia de las unidades de longitud y tiempo, que se basan en procesos naturales que los científicos pueden repetir en cualquier momento, el kg se define en función de un objeto en particular (figura 1.9). En química es más conveniente usar una unidad más pequeña, el gramo (g):

$$1 \text{ kg} = 1\,000 \text{ g} = 1 \times 10^{3} \text{ g}$$

Figura 1.9 El kilogramo prototipo está hecho de una aleación de platino e iridio. Se conserva en un depósito de seguridad en la Oficina Internacional de Pesos y Medidas que se encuentra en Sèvres, Francia. ¡En 2007 se descubrió que la aleación ha perdido en forma misteriosa aproximadamente 50 μg!

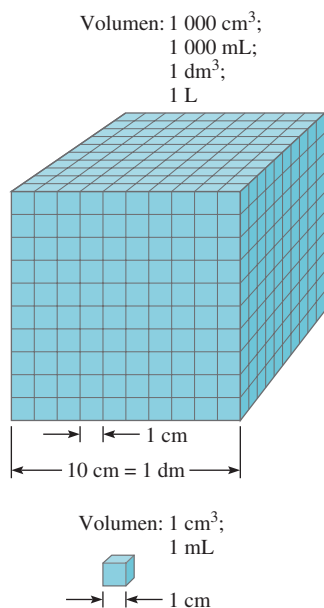



Figura 1.10 Comparación de dos volúmenes, 1 mL y 1 000 mL.

Volumen

La unidad de longitud del SI es el *metro* (m) y la unidad derivada del SI para volumen es el *metro cúbico* (m^3). No obstante, los químicos suelen trabajar con volúmenes mucho más pequeños, como el centímetro cúbico (cm^3) y el decímetro cúbico (dm^3):

$$1\ cm^3 = (1 \times 10^{-2}\ m)^3 = 1 \times 10^{-6}\ m^3$$
$$1\ dm^3 = (1 \times 10^{-1}\ m)^3 = 1 \times 10^{-3}\ m^3$$

Otra unidad de volumen muy usada es el litro (L). Un ***litro*** es *el volumen que ocupa un decímetro cúbico*. Un volumen de un litro es igual a 1 000 mililitros (mL) o 1 000 cm^3:

$$\begin{aligned} 1\ L &= 1\ 000\ mL \\ &= 1\ 000\ cm^3 \\ &= 1\ dm^3 \end{aligned}$$

y un mililitro es igual a un centímetro cúbico:

$$1\ mL = 1\ cm^3$$

En la figura 1.10 se comparan los tamaños relativos de dos volúmenes. Aunque el litro no es una unidad del SI, los volúmenes suelen expresarse en litros y mililitros.

Densidad

La ecuación para la densidad es:

$$\text{densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}}$$

o

$$d = \frac{m}{V} \tag{1.1}$$

donde d, m y V denotan densidad, masa y volumen, respectivamente. La densidad es una propiedad intensiva y no depende de la cantidad de masa presente, por lo que la proporción de masa sobre volumen permanece sin cambio para un material dado; en otras palabras, V aumenta conforme lo hace m. Usualmente la densidad depende de la temperatura.

La unidad derivada del SI para la densidad es el kilogramo por metro cúbico (kg/m^3). Esta unidad resulta demasiado grande para muchas aplicaciones químicas. En consecuencia, los gramos por centímetro cúbico (g/cm^3) y su equivalente de gramos por mililitro (g/mL) se usan más frecuentemente para las densidades de sólidos y líquidos. La densidad de los gases tiende a ser muy baja, de modo que se expresa en gramos por litro (g/L):

$$1\ g/cm^3 = 1\ g/mL = 1\ 000\ kg/m^3$$
$$1\ g/L = 0.001\ g/mL$$

En la tabla 1.4 se muestra la densidad de algunas sustancias.

TABLA 1.4

Densidad de algunas sustancias a 25°C

Sustancia	Densidad (g/cm^3)
Aire*	0.001
Etanol	0.79
Agua	1.00
Mercurio	13.6
Sal de mesa	2.2
Hierro	7.9
Oro	19.3
Osmio**	22.6

* Medido a 1 atmósfera.
** El osmio (Os) es el elemento más denso que se conoce.

Los ejemplos 1.1 y 1.2 muestran el cálculo de densidades.

EJEMPLO 1.1

El oro es un metal precioso químicamente inerte. Se usa sobre todo en joyería, odontología y dispositivos electrónicos. Un lingote de oro con una masa de 301 g tiene un volumen de 15.6 cm^3. Calcule la densidad del oro.

Solución Se proporcionan la masa y el volumen y se pide calcular la densidad. Por ende, con base en la ecuación (1.1) escribimos:

$$
\begin{aligned}
d &= \frac{m}{V} \\
&= \frac{301 \text{ g}}{15.6 \text{ cm}^3} \\
&= 19.3 \text{ g/cm}^3
\end{aligned}
$$

Ejercicio de práctica Una pieza de platino metálico con densidad de 21.5 g/cm^3 tiene un volumen de 4.49 cm^3. ¿Cuál es su masa?

Lingotes de oro.

Problemas similares: 1.21, 1.22.

EJEMPLO 1.2

La densidad del mercurio, el único metal líquido a temperatura ambiente, es de 13.6 g/mL. Calcule la masa de 5.50 mL del líquido.

Solución Nos dan la densidad y el volumen de un líquido y se nos pide calcular la masa del líquido. Reordenamos la ecuación (1.1) para obtener:

$$
\begin{aligned}
m &= d \times V \\
&= 13.6 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \times 5.50 \text{ mL} \\
&= 74.8 \text{ g}
\end{aligned}
$$

Ejercicio de práctica La densidad del ácido sulfúrico en cierto acumulador de automóvil es de 1.41 g/mL. Calcule la masa de 242 mL del líquido.

Mercurio.

Problemas similares: 1.21, 1.22.

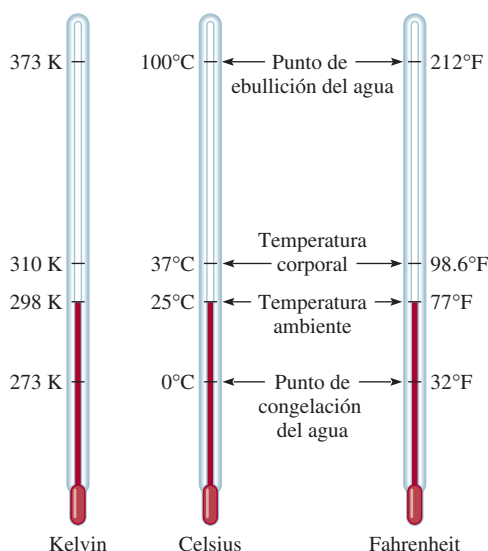
Escalas de temperatura

Son tres las escalas de temperatura que están en uso actualmente. Sus unidades son °F (grados Fahrenheit), °C (grados Celsius) y K (kelvin). En la escala Fahrenheit, la más usada en Estados Unidos fuera de los laboratorios, se definen los puntos de congelación y ebullición normales del agua como 32°F y 212°F, respectivamente. La escala Celsius divide el intervalo entre los puntos de congelación (0°C) y ebullición (100°C) del agua en 100 grados. Como se muestra en la tabla 1.2, el ***kelvin*** es *la unidad básica de temperatura del SI*; se trata de una escala de temperatura *absoluta*. Por absoluta debe entenderse que el 0 de la escala Kelvin, denotado como 0 K, es la temperatura más baja que puede alcanzarse en teoría. Por otra parte, 0°F y 0°C se basan en el comportamiento de una sustancia elegida arbitrariamente, el agua. En la figura 1.11 se comparan las tres escalas de temperatura.

Observe que la escala Kelvin no tiene el signo de grados. Además, las temperaturas expresadas en kelvins por ningún concepto pueden ser negativas.

La magnitud de un grado en la escala Fahrenheit es de apenas 100/180, o sea, 5/9 de un grado en la escala Celsius. A fin de convertir grados Fahrenheit a grados Celsius, se escribe:

$$?°\text{C} = (°\text{F} - 32°\text{F}) \times \frac{5°\text{C}}{9°\text{C}} \tag{1.2}$$

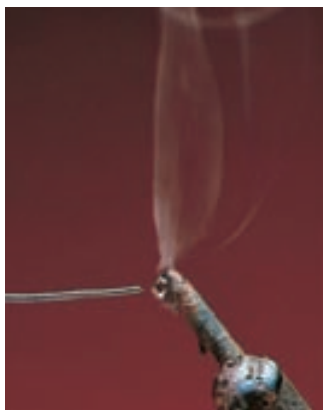
Figura 1.11 Comparación entre las tres escalas de temperatura: Celsius, Fahrenheit y escala absoluta (Kelvin). Observe que existen 100 divisiones o grados entre el punto de congelación y el de ebullición del agua en la escala Celsius, y 180 divisiones o grados entre los mismos puntos en la escala Fahrenheit. La escala Celsius se llamó anteriormente escala centígrada.

La siguiente ecuación se utiliza para convertir grados Celsius a grados Fahrenheit:

$$?°\text{F} = \frac{9°\text{F}}{5°\text{C}} \times (°\text{C}) + 32°\text{F} \tag{1.3}$$

Las escalas Celsius y Kelvin tienen unidades de la misma magnitud, es decir, un grado Celsius es equivalente a un kelvin. En estudios experimentales, se ha comprobado que el cero absoluto de la escala Kelvin equivale a −273.15°C. Así pues, es posible usar la ecuación siguiente para convertir grados Celsius a kelvin:

$$?\text{K} = (°\text{C} + 273.15°\text{C}) \frac{1\ \text{K}}{1°\text{C}} \tag{1.4}$$

Con frecuencia es necesario hacer conversiones entre grados Celsius y grados Fahrenheit, y entre grados Celsius y kelvin. Tales conversiones se ilustran en el ejemplo 1.3.

La sección de Química en acción de la página 21 nos muestra por qué debemos tener cuidado con las unidades en el trabajo científico.

La soldadura se usa mucho en la fabricación de circuitos electrónicos.

EJEMPLO 1.3

a) La soldadura es una aleación hecha de estaño y plomo que se usa en circuitos electrónicos. Cierta soldadura tiene un punto de fusión de 224°C. ¿Cuál es su punto de fusión en grados Fahrenheit? *b*) El helio tiene el punto de ebullición más bajo de todos los elementos, de −452°F. Convierta esta temperatura a grados Celsius. *c*) El mercurio, único metal líquido a temperatura ambiente, funde a −38.9°C. Convierta su punto de fusión a kelvins.

Solución Estas tres partes requieren efectuar conversiones de temperatura, por lo que necesitaremos las ecuaciones (1.2), (1.3) y (1.4). Tenga en cuenta que la temperatura más baja en la escala Kelvin es cero (0 K), por lo que en dicha escala no se tienen valores negativos.

a) Esta conversión se realiza al escribir:

$$\frac{9°\text{F}}{5°\text{C}} \times (224°\text{C}) + 32°\text{F} = 435°\text{F}$$

(*continúa*)

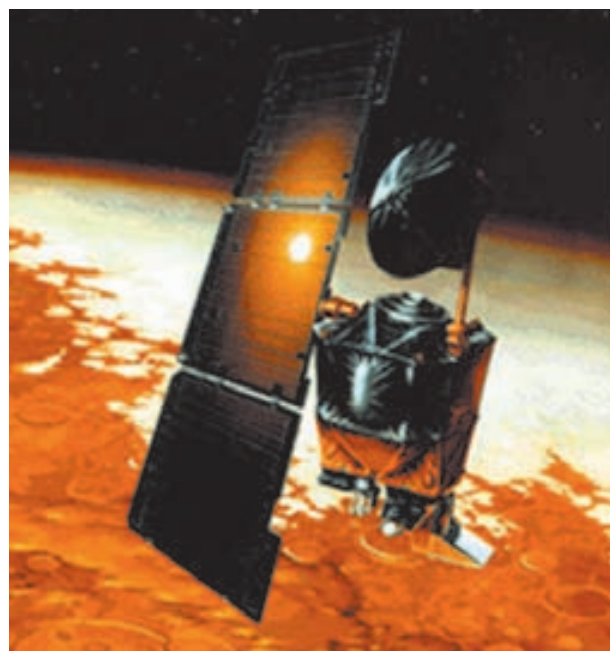
La importancia de las unidades

En diciembre de 1998, la NASA lanzó el *Martian Climate Orbiter*, con costo de 125 millones de dólares, del cual se pretendía que fuera el primer satélite meteorológico del planeta rojo. Luego de un recorrido de casi 416 millones de millas, la nave espacial debía entrar en órbita marciana el 23 de septiembre de 1999. En vez de ello, el satélite entró en la atmósfera de Marte a una altura de casi 100 km (62 millas) menor que la planeada y el calor lo destruyó. Los controladores de la misión señalaron que la pérdida de la nave espacial se debió a un error en la conversión de las unidades inglesas de medición a las unidades métricas en los programas de navegación.

Los ingenieros de la Lockheed Martin Corporation que fabricaron la nave espacial especificaron su fuerza en libras, que es la unidad inglesa. Por su parte, los científicos del Jet Propulsion Laboratory de la NASA habían supuesto que los datos de fuerza que recibieron estaban expresados en unidades métricas, a saber, en newtons. Por lo común, la libra es la unidad de masa. Sin embargo, cuando se expresa como unidad de fuerza, 1 lb es la fuerza debida a la atracción ejercida por la gravedad sobre un objeto que tiene dicha masa. La conversión entre libra y newton parte de que 1 lb = 0.4536 kg y de la segunda ley del movimiento de Newton:

$$\begin{aligned}\text{fuerza} &= \text{masa} \times \text{aceleración}\\ &= 0.4536\ \text{kg} \times 9.81\ \text{m/s}^2\\ &= 4.45\ \text{kg m/s}^2\\ &= 4.45\ \text{N}\end{aligned}$$

puesto que 1 newton (N) = 1 kg m/s^2. Así pues, en vez de convertir 1 lb de fuerza a 4.45 N, los científicos la consideraron como 1 N.

La fuerza considerablemente menor del motor expresada en newtons dio por resultado una órbita más baja y, en última instancia, la destrucción de la nave. Uno de los científicos comentó lo siguiente sobre el fracaso de la misión a Marte: "Ésta será una anécdota de advertencia que se incluirá en la introducción al sistema métrico en la educación básica, media y superior hasta el fin de los tiempos".

Representación artística del *Martian Climate Orbiter*.

b) En este caso, tenemos:

$$(-452°\text{F} - 32°\text{F}) \times \frac{5°\text{C}}{9°\text{F}} = -269°\text{C}$$

c) El punto de fusión del mercurio en kelvins está dado por:

$$(-38.9°\text{C} + 273.15°\text{C}) \times \frac{1\text{K}}{1°\text{C}} = 234.3\ \text{K}$$

Problemas similares: 1.24, 1.25, 1.26.

Ejercicio de práctica Convierta: *a*) 327.5°C (el punto de fusión del plomo) a grados Fahrenheit; *b*) 172.9°F (el punto de ebullición del etanol) a grados Celsius, y *c*) 77 K, el punto de ebullición del nitrógeno líquido, a grados Celsius.

Revisión de conceptos

La densidad del cobre es de 8.94 g/cm^3 a 20°C y 8.91 g/cm^3 a 60°C. Esta disminución en la densidad es consecuencia de

a) La expansión del metal.
b) La contracción del metal.
c) El aumento en la masa del metal.
d) La disminución de la masa del metal.

1.8 Manejo de los números

Después de estudiar algunas unidades empleadas en química, ahora centraremos la atención en técnicas del manejo de números relacionados con mediciones, a saber, la notación científica y las cifras significativas.

Notación científica

Es frecuente que los químicos trabajen con cifras muy grandes o muy pequeñas. Por ejemplo, en 1 g de hidrógeno elemental hay aproximadamente

$$602\,200\,000\,000\,000\,000\,000\,000$$

átomos de hidrógeno. Cada átomo de hidrógeno tiene una masa de apenas

$$0.00000000000000000000000166 \text{ g}$$

Estos números son difíciles de manejar y es muy fácil que se cometan errores al usarlos en cálculos aritméticos. Considere la multiplicación siguiente:

$$0.0000000056 \times 0.00000000048 = 0.000000000000000002688$$

Sería fácil pasar por alto un cero o añadir un cero de más luego del punto decimal. Por consiguiente, cuando se trabaja con números muy grandes o muy pequeños se usa un sistema llamado *notación científica*. Sin importar su magnitud, todos los números pueden expresarse en la forma:

$$N \times 10^n$$

donde N es un número entre 1 y 10, y n, el exponente, es un entero positivo o negativo. Se dice que todo número expresado de esta manera está escrito en notación científica.

Suponga que se tiene cierto número que debe expresarse en notación científica. En lo fundamental, se requiere encontrar n. Hay que contar el número de lugares que debe moverse el punto decimal para obtener el número N (que está entre 1 y 10). Si el punto decimal debe moverse a la izquierda, n es un entero positivo, y si debe desplazarse a la derecha, n es un entero negativo. Los ejemplos siguientes ilustran el uso de la notación científica:

1. Exprese 568.762 en notación científica:

$$568.762 = 5.68762 \times 10^2$$

Observe que el punto decimal se mueve dos lugares a la izquierda y $n = 2$.

2. Exprese 0.00000772 en notación científica:

$$0.00000772 = 7.72 \times 10^{-6}$$

En este caso, el punto decimal se desplaza a la derecha seis lugares y $n = -6$.

Debe considerar los dos aspectos siguientes. Primero, que $n = 0$ se usa para los números que no se expresan en notación científica. Por ejemplo, 74.6×10^0 ($n = 0$) equivale a 74.6. Segundo, que la práctica usual es omitir el exponente cuando $n = 1$. Así pues, la notación científica de 74.6 es 7.46×10 y no 7.46×10^1.

Todo número elevado a la potencia cero es igual a la unidad.

A continuación consideramos el manejo de la notación científica en operaciones aritméticas.

Adición y sustracción

A efecto de sumar o restar con uso de la notación científica, primero escribimos cada cantidad, por ejemplo, N_1 y N_2, con el mismo exponente n. Luego, combinamos N_1 y N_2, sin que cambien los exponentes. Considere los ejemplos siguientes:

$$\begin{aligned}
(7.4 \times 10^3) + (2.1 \times 10^3) &= 9.5 \times 10^3 \\
(4.31 \times 10^4) + (3.9 \times 10^3) &= (4.31 \times 10^4) + (0.39 \times 10^4) \\
&= 4.70 \times 10^4 \\
(2.22 \times 10^{-2}) - (4.10 \times 10^{-3}) &= (2.22 \times 10^{-2}) - (0.41 \times 10^{-2}) \\
&= 1.81 \times 10^{-2}
\end{aligned}$$

Multiplicación y división

La multiplicación de números expresados en notación científica requiere en primer término multiplicar de la manera usual N_1 por N_2 y los exponentes se *suman*. En el caso de la división con notación científica, dividimos del modo habitual N_1 entre N_2 y luego restamos los exponentes. Los ejemplos siguientes muestran la realización de estas operaciones:

$$\begin{aligned}
(8.0 \times 10^4) \times (5.0 \times 10^2) &= (8.0 \times 5.0)\,(10^{4+2}) \\
&= 40 \times 10^6 \\
&= 4.0 \times 10^7 \\
(4.0 \times 10^{-5}) \times (7.0 \times 10^3) &= (4.0 \times 7.0) \times (10^{-5+3}) \\
&= 28 \times 10^{-2} \\
&= 2.8 \times 10^{-1} \\
\frac{6.9 \times 10^7}{3.0 \times 10^{-5}} &= \frac{6.9}{3.0} \times 10^{7-(-5)} \\
&= 2.3 \times 10^{12} \\
\frac{8.5 \times 10^4}{5.0 \times 10^9} &= \frac{8.5}{5.0} \times 10^{4-9} \\
&= 1.7 \times 10^{-5}
\end{aligned}$$

Cifras significativas

Salvo cuando todos los números sean enteros (por ejemplo, contar el número de estudiantes en un salón de clases), suele ser imposible obtener el valor exacto de la cantidad que se investigue. Por ello, es importante señalar el margen de error en una medición al indicar con claridad el número de ***cifras significativas***, que son *los dígitos significativos en una cantidad medida o calculada*. Al usar las cifras significativas, se da por entendido que el último dígito es incierto. Por ejemplo, podría medirse el volumen de cierto líquido con una probeta graduada con una escala tal que la incertidumbre en la medición sea de 1 mL. Si el volumen resulta ser de 6 mL, entonces el volumen real se ubica en el intervalo de 5 mL a 7 mL. Ese volumen lo representamos como (6 ± 1) mL. En este caso, existe una sola cifra significativa (el dígito 6) con incertidumbre de más o menos 1 mL. A fin de lograr mayor exactitud, podríamos usar una probeta graduada con divisiones más finas, de modo que ahora el volumen medido tenga incertidumbre de apenas 0.1 mL. Si el volumen del líquido resulta de 6.0 mL, la cantidad se expresaría como (6.0 ± 0.1) mL y el valor real se ubicaría entre 5.9 y 6.1 mL. Aunque es posible mejorar adicionalmente el dispositivo de medición y obtener más cifras significativas, en

Figura 1.12 Balanza de un solo platillo.

cada caso el último dígito es siempre incierto; la magnitud de tal incertidumbre depende del dispositivo de medición usado.

En la figura 1.12 se muestra una balanza moderna. Este tipo de balanza está disponible en muchos laboratorios de química general y permite medir fácilmente la masa de los objetos hasta con cuatro decimales. En consecuencia, la masa medida suele tener cuatro cifras significativas (por ejemplo, 0.8642 g) o más (por ejemplo, 3.9745 g). Llevar el control del número de cifras significativas en una medición, como la de masa, garantiza que los cálculos correspondientes a los datos reflejen la precisión de la medición.

Lineamientos para el uso de cifras significativas

En el trabajo científico, siempre debemos tener el cuidado de escribir el número adecuado de cifras significativas. En general, es más bien sencillo determinar cuántas cifras significativas tiene un número, si se acatan las reglas siguientes:

1. Todo dígito que no sea cero es significativo. De tal suerte, 845 cm tiene tres cifras significativas, 1.234 kg tiene cuatro, y así sucesivamente.
2. Los ceros entre dígitos distintos de cero son significativos. Así pues, 606 m incluye tres cifras significativas, 40 501 kg posee cinco cifras significativas, etcétera.
3. Los ceros a la izquierda del primer dígito distinto de cero no son significativos. Su propósito es indicar la ubicación del punto decimal. Por ejemplo, 0.08 L tendría una cifra significativa; 0.0000349 g, tres cifras significativas, y así sucesivamente.
4. Si un número es mayor que la unidad, todos los ceros escritos a la derecha del punto decimal cuentan como cifras significativas. Por ejemplo, 2.0 mg tiene dos cifras significativas; 40.062 mL, cinco, y 3.040 dm, cuatro cifras significativas. En el caso de números menores que la unidad, son significativos sólo los ceros que están al final del número y los que aparecen entre dígitos distintos de cero. Ello significa que 0.090 kg tiene dos cifras significativas; 0.3005 L, cuatro; 0.00420 min, tres, y así sucesivamente.
5. En cuanto a números que no incluyen el punto decimal, los ceros que están a la derecha (es decir, después del último dígito distinto de cero) podrían ser significativos o no. Así, 400 cm tendría una cifra significativa (el dígito 4), dos (40) o tres (400). Es imposible afirmar cuál de esas opciones es la correcta sin más información. Sin embargo, con la notación científica se evita tal ambigüedad. En este caso particular, es posible expresar el número 400 como 4×10^2 para considerar una cifra significativa; 4.0×10^2 para dos cifras, o 4.00×10^2 para tres cifras significativas.

   El ejemplo 1.4 muestra la determinación de cifras significativas.

EJEMPLO 1.4

Determine el número de cifras significativas en las mediciones siguientes: *a*) 478 cm, *b*) 6.01 g, *c*) 0.825 m, *d*) 0.043 kg, *e*) 1.310×10^{22} átomos, *f*) 7 000 mL.

Solución *a*) Tres, ya que cada dígito es distinto de cero. *b*) Tres, puesto que los ceros entre los dígitos distintos de cero son significativos. *c*) Tres, en virtud de que los ceros a la izquierda del primer dígito distinto de cero no cuentan como cifras significativas. *d*) Dos, por la misma razón que en el caso anterior. *e*) Cuatro, ya que el número es mayor que la unidad, de modo que todos los ceros escritos a la derecha del punto decimal cuentan como cifras significativas. *f*) Éste es un caso ambiguo. El número de cifras significativas puede ser cuatro (7.000×10^3), tres (7.00×10^3), dos (7.0×10^3) o una (7×10^3). Este ejemplo ilustra por qué debe usarse la notación científica para indicar el número correcto de cifras significativas.

(*continúa*)

Ejercicio de práctica Determine el número de cifras significativas en cada una de las mediciones siguientes: *a*) 24 mL, *b*) 3 001 g, *c*) 0.0320 m^3, *d*) 6.4×10^4 moléculas, *e*) 560 kg.

Problemas similares: 1.33 y 1.34.

Un segundo conjunto de reglas especifica cómo manejar las cifras significativas en los cálculos:

1. En la adición y sustracción, la respuesta no puede tener más dígitos a la derecha del punto decimal que los presentes en los números originales. Considere los ejemplos siguientes:

$$\begin{array}{r} 89.332 \\ +\ 1.1 \\ \hline 90.432 \end{array} \quad \begin{array}{l} \\ \longleftarrow \text{un dígito después del punto decimal} \\ \longleftarrow \text{se redondea a 90.4} \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 2.097 \\ -\ 0.12 \\ \hline 1.977 \end{array} \quad \begin{array}{l} \\ \longleftarrow \text{dos dígitos después del punto decimal} \\ \longleftarrow \text{se redondea a 1.98} \end{array}$$

   El procedimiento de redondeo es el siguiente. A fin de redondear un número en cierto punto, simplemente se eliminan los dígitos que siguen a dicho punto si el primero de ellos es menor que cinco. Así pues, 8.724 se redondea a 8.72 si sólo se necesitan dos dígitos después del punto decimal. En caso de que el primer dígito después del punto de redondeo sea igual o mayor que cinco, se agrega uno al dígito precedente. De tal suerte, 8.727 se redondea a 8.73, y 0.425 a 0.43.

2. En la multiplicación y división, el número de cifras significativas en el producto o cociente final se determina con base en el número original que tenga la *menor* cantidad de cifras significativas. Los ejemplos siguientes ilustran la regla:

$$2.8 \times 4.5039 = 12.61092 \longleftarrow \text{se redondea a 13}$$

$$\frac{6.85}{112.04} = 0.0611388789 \longleftarrow \text{se redondea a 0.0611}$$

3. Tenga presente que puede considerarse que los *números exactos* obtenidos de definiciones o al contar el número de objetos poseen un número infinito de cifras significativas. Por ejemplo, se define la pulgada exactamente como 2.54 centímetros, es decir,

$$1 \text{ pulg} = 2.54 \text{ cm}$$

   Por tanto, "2.54" en la ecuación no debe interpretarse como un número medido con tres cifras significativas. En cálculos que implican la conversión de pulgadas a centímetros, "1" y "2.54" se manejan como si tuvieran un número infinito de cifras significativas. De igual manera, si un objeto tiene una masa de 5.0 g, entonces la masa de nueve de tales objetos sería

$$5.0 \text{ g} \times 9 = 45 \text{ g}$$

   La respuesta tiene dos cifras significativas debido a que 5.0 g tiene dos cifras significativas. El número 9 es exacto y no determina el número de cifras significativas.

   El ejemplo 1.5 muestra cómo se manejan las cifras significativas en operaciones aritméticas.

EJEMPLO 1.5

Realice las operaciones aritméticas siguientes con el número correcto de cifras significativas: *a*) 11 254.1 g + 0.1983 g, *b*) 66.59 L – 3.113 L, *c*) 8.16 m $\times$ 5.1355, *d*) 0.0154 kg $\div$ 88.3 mL, *e*) 2.64×10^3 cm + 3.27×10^2 cm.

(*continúa*)

Solución En la suma y resta, la cantidad de decimales en la respuesta depende del número que tenga la menor cantidad de decimales. En la multiplicación y división, la cantidad de cifras significativas de la respuesta se determina según el número que tenga menos cifras significativas.

a)
$$\begin{array}{r} 11\ 254.1\ \text{g} \\ +\quad 0.1983\ \text{g} \\ \hline 11\ 254.2983\ \text{g} \end{array} \longleftarrow \text{se redondea a } 11\ 254.3\ \text{g}$$

b)
$$\begin{array}{r} 66.59\ \text{L} \\ -\ 3.113\ \text{L} \\ \hline 63.477\ \text{L} \end{array} \longleftarrow \text{se redondea a } 63.48\ \text{L}$$

c) $8.16\ \text{m} \times 5.1355 = 41.90568 \longleftarrow$ se redondea a 41.9 m

d) $\dfrac{0.0154\ \text{kg}}{88.3\ \text{mL}} = 0.000174405436\ \text{kg/mL} \longleftarrow$ se redondea a 0.000174 kg/mL o 1.74×10^{-4} kg/mL

e) Primero cambiamos 3.27×10^2 cm a 0.327×10^3 cm y luego realizamos la suma (2.64 cm + 0.327 cm) $\times\ 10^3$. Después procedemos como en *a*) y la respuesta es 2.97×10^3 cm.

Problemas similares: 1.35 y 1.36.

Ejercicio de práctica Realice las operaciones aritméticas siguientes y redondee las respuestas al número apropiado de cifras significativas: *a*) 26.5862 L + 0.17 L, *b*) 9.1 g – 4.682 g, *c*) 7.1×10^4 dm $\times$ 2.2654×10^2 dm, *d*) 6.54 g ÷ 86.5542 mL, *e*) (7.55×10^4 m) – (8.62×10^3 m).

El procedimiento de redondeo precedente se aplica a cálculos de un solo paso. En los *cálculos en cadena*, es decir, los que incluyen dos o más pasos, se aplica una versión modificada de ese procedimiento. Considere el cálculo de dos pasos siguiente:

Primer paso: $A \times B = C$
Segundo paso: $C \times D = E$

Suponga que A = 3.66, B = 8.45 y D = 2.11. Según se redondee C a tres o cuatro cifras significativas, se obtiene un valor distinto para E:

Método 1	Método 2
$3.66 \times 8.45 = 30.9$	$3.66 \times 8.45 = 30.93$
$30.9 \times 2.11 = 65.2$	$30.93 \times 2.11 = 65.3$

No obstante, si realizáramos el cálculo de $3.66 \times 8.45 \times 2.11$ en una calculadora sin redondeo del resultado intermedio, obtendríamos 65.3 como respuesta de E. Mantener un dígito adicional de cifras significativas en los pasos intermedios ayuda a eliminar errores por el redondeo; este procedimiento no es necesario para la mayoría de los cálculos debido a que, en general, la diferencia en los resultados es muy pequeña. Así, en algunos problemas del final del capítulo en los que se muestran las respuestas intermedias, todas las respuestas, intermedias y finales, las redondeamos.

Exactitud y precisión

En el análisis de las mediciones y cifras significativas, es útil la diferenciación entre *exactitud* y *precisión*. La ***exactitud*** indica *cuán cerca está una medición del valor verdadero de la cantidad medida*. Los científicos distinguen entre exactitud y precisión. La ***precisión*** *se refiere a*

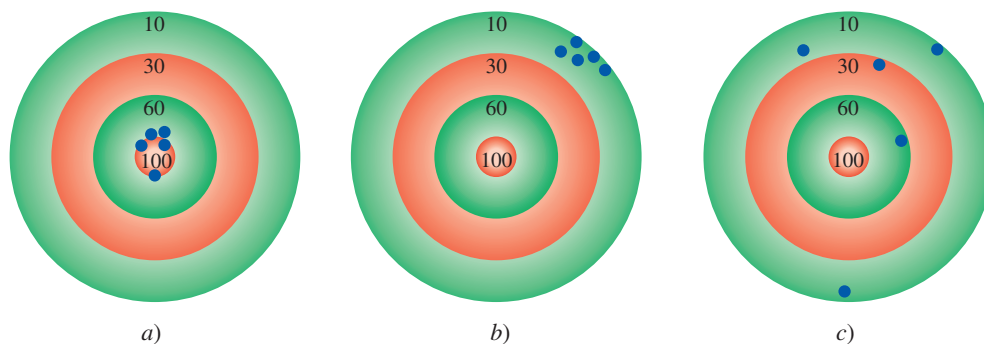



Figura 1.13 La distribución de los dardos en el tablero muestra la diferencia entre precisión y exactitud. *a*) Buena exactitud y buena precisión. *b*) Poca exactitud y buena precisión. *c*) Poca exactitud y poca precisión. Los puntos negros indican la posición de los dardos.

cuán estrechamente concuerdan entre sí dos o más mediciones de la misma cantidad (figura 1.13).

La diferencia entre exactitud y precisión es sutil a la vez que importante. Por ejemplo, suponga que se pide a tres estudiantes determinar la masa de una pieza de alambre de cobre. Los resultados de dos pesadas sucesivas por cada estudiante son:

	Estudiante A	**Estudiante B**	**Estudiante C**
	1.964 g	1.972 g	2.000 g
	1.978 g	1.968 g	2.002 g
Valor promedio	1.971 g	1.970 g	2.001 g

La masa verdadera del alambre es 2.000 g. Por ende, los resultados del estudiante B son más *precisos* que los del estudiante A (1.972 g y 1.968 g se desvían menos de 1.970 que 1.964 y 1.978 g de 1.971 g); pero ninguno de los conjuntos de resultados es muy *exacto*. Los resultados del estudiante C no sólo son los más *precisos*, sino también los más *exactos*, ya que el valor promedio es más cercano al valor verdadero. Las mediciones muy exactas también suelen ser muy precisas. Por otra parte, las mediciones muy precisas no garantizan necesariamente resultados exactos. A manera de ejemplo, una cinta métrica calibrada inadecuadamente o una balanza defectuosa pueden brindar valores precisos pero erróneos.

1.9 Análisis dimensional en la resolución de problemas

Las mediciones cuidadosas y el uso correcto de las cifras significativas, junto con los cálculos igualmente correctos, proporcionan resultados numéricos exactos. Sin embargo, para que las respuestas tengan sentido también deben expresarse en las unidades requeridas. El procedimiento que se usa para la conversión entre unidades se llama *análisis dimensional* (también conocido como *método del factor unitario*). El análisis dimensional es una técnica sencilla que requiere poca memorización, se basa en la relación entre unidades distintas que expresan una misma cantidad física. Por ejemplo, por definición, 1 pulgada = 2.54 cm (exactamente). Esta equivalencia permite escribir el siguiente factor de conversión:

$$\frac{1 \text{ pulgada}}{2.54 \text{ cm}}$$

Puesto que tanto el numerador como el denominador señalan la misma longitud, esta fracción es igual a 1. El factor de conversión también se puede escribir como

$$\frac{2.54 \text{ cm}}{1 \text{ pulgada}}$$

El análisis dimensional también podría haber llevado a Einstein a su famosa ecuación de la masa y la energía ($E = mc^2$)

que es también igual a 1. Los factores de conversión son útiles para cambiar unidades. Así, si deseamos convertir una longitud expresada en pulgadas a centímetros, multiplicamos la longitud por el factor de conversión apropiado.

$$12.00 \text{ pulg} \times \frac{2.54 \text{ cm}}{1 \text{ pulg}} = 30.48 \text{ pulg}$$

Escogemos el factor de conversión que cancela las unidades de pulgadas y produce la unidad deseada, centímetros. Observe que el resultado está expresado en cuatro cifras significativas porque 2.54 es un número exacto.

A continuación, consideremos la conversión de 57.8 m en centímetros. Este problema puede expresarse como:

$$? \text{ cm} = 57.8 \text{ m}$$

Por definición,

$$1 \text{ cm} = 1 \times 10^{-2} \text{ m}$$

Puesto que nos interesa convertir "m" en "cm", elegimos el factor de conversión que tiene los metros en el denominador:

$$\frac{1 \text{ cm}}{1 \times 10^{-2} \text{ m}}$$

y escribimos la conversión como

$$? \text{ cm} = 57.8 \text{ m} \times \frac{1 \text{ cm}}{1 \times 10^{-2} \text{ m}}$$

$$= 5\,780 \text{ cm}$$

$$= 5.78 \times 10^{3} \text{ cm}$$

Observe que la notación científica se usa para indicar que la respuesta tiene tres cifras significativas. Una vez más, el factor de conversión 1 cm/1 $\times$ 10^{-2} m contiene números exactos, por lo que no afecta a la cantidad de cifras significativas.

En general, al aplicar el análisis dimensional usamos la relación:

$$\text{cantidad dada} \times \text{factor de conversión} = \text{cantidad buscada}$$

y las unidades se cancelan como sigue:

Recuerde que la unidad buscada aparece en el numerador y la unidad que deseamos cancelar aparece en el denominador.

$$\text{unidad dada} \times \frac{\text{unidad buscada}}{\text{unidad dada}} = \text{unidad buscada}$$

En el análisis dimensional, las unidades se mantienen en toda la secuencia de cálculos. Por tanto, se cancelan todas las unidades, salvo la buscada, si establecemos correctamente la ecuación. De no ser así, se ha cometido un error en alguna parte y por lo regular es posible identificarlo al revisar la solución.

Nota sobre la resolución de problemas

A estas alturas se han descrito la notación científica, cifras significativas y el análisis dimensional, que son útiles para usted en la resolución de problemas numéricos. La química es una ciencia experimental y muchos de los problemas son cuantitativos. La clave para el éxito en la resolución de problemas es la práctica. De igual modo que un corredor de la maratón no puede prepararse para una carrera con la simple lectura de libros sobre cómo correr y un pianista no puede dar un buen concierto con sólo memorizar la partitura, el lector no podrá tener la certeza

de que entiende la química sin resolver problemas. Los pasos siguientes le ayudarán a mejorar su habilidad en la resolución de problemas numéricos.

1. Lea cuidadosamente la pregunta. Debe entender la información dada y la incógnita que debe despejar. Con frecuencia es útil elaborar un bosquejo que le ayude a visualizar la situación.
2. Encuentre la ecuación apropiada que relacione la información dada con la incógnita. En ocasiones, resolver un problema requiere dos o más pasos y podría ser necesario buscar cantidades en tablas no proporcionadas como parte del problema. El análisis dimensional suele necesitarse para las conversiones.
3. Verifique en la respuesta que sean correctos el signo, las unidades y las cifras significativas.
4. Una parte muy importante de la resolución de problemas es la capacidad de juzgar si la respuesta es razonable o no. Identificar un signo o unidad incorrectos es relativamente sencillo. Sin embargo, cuando un número (por ejemplo, 9) se coloca de manera incorrecta en el denominador en lugar del numerador, el valor de la respuesta sería demasiado pequeño incluso si el signo y las unidades de la cantidad calculada fueran correctas.
5. Una forma rápida de verificar la respuesta es una estimación *grosso modo*. En este caso, la idea es redondear los números del cálculo de manera que se simplifiquen los procedimientos aritméticos. Este enfoque a veces se denomina "cálculo rápido", ya que se realiza fácilmente sin calculadora. Aunque la respuesta obtenida no sea exacta, sí será cercana a la correcta.

EJEMPLO 1.6

El consumo diario de glucosa (una forma de azúcar) de una persona es de 0.0833 libras (lb). ¿Cuál es el valor de esta masa en miligramos (mg)? (1 lb = 453.6 g.)

Estrategia El problema puede expresarse como sigue:

$$? \text{ mg} = 0.0833 \text{ lb}$$

La relación de las libras con los gramos está indicada en el problema. Ello permite la conversión de libras a gramos. Luego, es necesaria la conversión métrica de gramos a miligramos (1 mg = 1×10^{-3} g). Hay que incluir los factores de conversión apropiados, de modo que se cancelen las libras y los gramos, al mismo tiempo que en la respuesta se obtienen miligramos.

Solución La secuencia de conversiones es:

$$\text{libras} \longrightarrow \text{gramos} \longrightarrow \text{miligramos}$$

Al usar los factores de conversión siguientes:

$$\frac{453.6 \text{ g}}{1 \text{ lb}} \quad \text{y} \quad \frac{1 \text{ mg}}{1 \times 10^{-3} \text{ g}}$$

se obtiene la respuesta en un paso:

$$?\text{mg} = 0.0833 \text{ lb} \times \frac{453.6 \text{ g}}{1 \text{ lb}} \times \frac{1 \text{ mg}}{1 \times 10^{-3} \text{ g}} = 3.78 \times 10^{4} \text{ mg}$$

Verificación A manera de aproximación, advertimos que 1 lb equivale a casi 500 g y que 1 g = 1 000 mg. Así pues, 1 lb es casi 5×10^{5} mg. Con el redondeo de 0.0833 lb a 0.1 lb, obtenemos 5×10^{4} mg, cantidad cercana a la de la respuesta anterior.

Ejercicio de práctica Un rollo de aluminio en lámina tiene una masa de 1.07 kg. ¿Cuál es su masa en libras?

Los factores de conversión de algunas unidades del sistema inglés usadas comúnmente en Estados Unidos para mediciones no científicas (por ejemplo, libras y pulgadas) se indican en la parte interior de la cubierta de este texto.

Problema similar: 1.45.

Como se ilustra en los ejemplos 1.7 y 1.8, los factores de conversión pueden elevarse al cuadrado o al cubo en el análisis dimensional

EJEMPLO 1.7

Un adulto tiene en promedio 5.2 L de sangre. ¿Cuál es su volumen de sangre expresado en m^3?

Estrategia El problema puede expresarse como:

$$? \text{ m}^3 = 5.2 \text{ L}$$

¿Cuántos factores de conversión se necesitan en este problema? Recuerde que $1 \text{ L} = 1\,000 \text{ cm}^3$ y $1 \text{ cm} = 1 \times 10^{-2}$ m.

Solución Aquí necesitamos dos factores de conversión: uno para convertir litros en cm^3 y otro para transformar centímetros en metros:

$$\frac{1\,000 \text{ cm}^3}{1 \text{ L}} \quad \text{y} \quad \frac{1 \times 10^{-2} \text{ m}}{1 \text{ cm}}$$

Puesto que el segundo factor de conversión se relaciona con la longitud (cm y m) y lo que interesa es el volumen, resulta necesario elevar al cubo para obtener:

Recuerde que cuando eleva una unidad a una potencia, también deberá elevar a la misma potencia cualquier factor de conversión que utilice.

$$\frac{1 \times 10^{-2} \text{ m}}{1 \text{ cm}} \times \frac{1 \times 10^{-2} \text{ m}}{1 \text{ cm}} \times \frac{1 \times 10^{-2} \text{ m}}{1 \text{ cm}} = \left(\frac{1 \times 10^{-2} \text{ m}}{1 \text{ cm}}\right)^3$$

Ello significa que $1 \text{ cm}^3 = 1 \times 10^{-6} \text{ m}^3$. Ahora, podemos escribir:

$$? \text{ m}^3 = 5.2 \cancel{\text{L}} \times \frac{1\,000 \text{ cm}^3}{1 \cancel{\text{L}}} \times \left(\frac{1 \times 10^{-2} \text{ m}}{1 \text{ cm}}\right)^3 = \boxed{5.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3}$$

Problema similar: 1.50d).

Verificación Con base en los factores de conversión precedentes, es posible demostrar que $1 \text{ L} = 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$. Así pues, 5 L de sangre equivaldrían a $5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$, valor cercano a la respuesta.

Ejercicio de práctica El volumen de una habitación es $1.08 \times 10^8 \text{ dm}^3$. ¿Cuál es su volumen en m^3?

EJEMPLO 1.8

El nitrógeno líquido se obtiene del aire licuado y se utiliza para preparar alimentos congelados y en la investigación a bajas temperaturas. La densidad del líquido a su punto de ebullición (−196°C o 77 K) es 0.808 g/cm^3. Convierta la densidad a unidades de kg/m^3.

Estrategia El problema se puede expresar como

$$? \text{ kg/m}^3 = 0.808 \text{ g/cm}^3$$

En este problema requerimos dos conversiones separadas: g $\longrightarrow$ kg y $\text{cm}^3 \longrightarrow \text{m}^3$. Recuerde que 1 kg = 1 000 g y $1 \text{ cm} = 1 \times 10^{-2}$ m.

Solución En el ejemplo 1.7 se vio que $1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$. Los factores de conversión son:

$$\frac{1 \text{ kg}}{1\,000 \text{ g}} \quad \text{y} \quad \frac{1 \text{ cm}^3}{1 \times 10^{-6} \text{m}^3}$$

Por último:

$$? \text{ kg/m}^3 = \frac{0.808 \cancel{\text{g}}}{1 \cancel{\text{cm}^3}} \times \frac{1 \text{ kg}}{1\,000 \cancel{\text{g}}} \times \frac{1 \cancel{\text{cm}^3}}{1 \times 10^{-6} \text{ m}^3} = \boxed{808 \text{ kg/m}^3}$$

Nitrógeno líquido.

(continúa)

Verificación Ya que 1 m^3 = 1 $\times$ 10^6 cm^3, cabría esperar que en 1 m^3 haya mucho más masa que en 1 cm^3. Así pues, la respuesta es razonable.

Ejercicio de práctica La densidad del metal más ligero, el litio (Li), es de 5.34 $\times$ 10^2 kg/m^3. Conviértala a g/cm^3.

Problema similar: 1.51

Ecuaciones básicas

$$d = \frac{m}{V} \quad (1.1)$$ Ecuación de densidad

$$?°C = (°F - 32°F) \times \frac{5°C}{9°F} \quad (1.2)$$ Conversión de °F a °C

$$?°F = \frac{9°F}{5°C} \times (°C) + 32°F \quad (1.3)$$ Conversión de °C a °F

$$?K = (°C + 273.15°C)\frac{1\ K}{1\ °C} \quad (1.4)$$ Conversión de °C a K

Resumen de conceptos

1. El estudio de la química abarca tres etapas básicas: observación, representación e interpretación. La observación consiste en mediciones realizadas en el mundo macroscópico; la representación comprende el uso de símbolos de notación abreviada y ecuaciones para fines de comunicación, y la interpretación se basa en átomos y moléculas, que son parte del mundo microscópico.
2. El método científico es un enfoque sistemático de investigación que se inicia al recopilar información mediante observaciones y mediciones. En el proceso, se elaboran y ponen a prueba hipótesis, leyes y teorías.
3. Los químicos estudian la materia y los cambios que experimenta. Las sustancias que componen la materia tienen propiedades físicas únicas, que pueden observarse sin modificar su identidad, además de propiedades químicas cuya demostración sí cambia la identidad de las sustancias. Las mezclas, sean homogéneas o heterogéneas, se pueden separar en sus componentes puros por medios físicos.
4. Las sustancias más simples en química son los elementos. Los compuestos se forman por la combinación química de átomos de distintos elementos en proporciones fijas.
5. Todas las sustancias, en principio, pueden existir en tres estados: sólido, líquido y gaseoso. La conversión entre dichos estados puede lograrse al modificar la temperatura.
6. Las unidades del Sistema Internacional (SI) se usan para expresar cantidades físicas en todas las ciencias, incluida la química.
7. Los números expresados en notación científica tienen la forma $N \times 10^n$, donde N es un número entre 1 y 10, y n, un entero positivo o negativo. La notación científica ayuda a manejar cantidades muy grandes o muy pequeñas.

Términos básicos

Preguntas y problemas

El método científico

Preguntas de repaso

1.1 Explique qué significa el término método científico.

1.2 ¿Cuál es la diferencia entre datos cualitativos y cuantitativos?

Problemas

1.3 Clasifique las siguientes afirmaciones como cualitativas o cuantitativas e indique sus razones: *a*) El Sol está a unos 93 000 000 de millas de la Tierra. *b*) Leonardo da Vinci fue mejor pintor que Miguel Ángel. *c*) El hielo es menos denso que el agua. *d*) La mantequilla tiene mejor sabor que la margarina. *e*) Un remedio a tiempo ahorra trabajo innecesario.

1.4 Clasifique cada una de las afirmaciones siguientes como hipótesis, ley o teoría: *a*) La contribución de Beethoven a la música habría sido mayor si se hubiera casado. *b*) Las hojas caen en otoño por la fuerza de atracción entre ellas y la Tierra. *c*) Toda la materia se compone de partículas muy pequeñas, llamadas átomos.

Clasificación y propiedades de la materia

Preguntas de repaso

1.5 Indique un ejemplo de cada uno de los términos siguientes: *a*) materia; *b*) sustancia, *c*) mezcla.

1.6 Señale un ejemplo de mezcla homogénea y otro de mezcla heterogénea.

1.7 Use ejemplos para explicar la diferencia entre propiedades físicas y químicas.

1.8 ¿En qué difiere una propiedad extensiva de una intensiva? Indique cuáles de las propiedades siguientes son intensivas y cuáles extensivas: *a*) longitud; *b*) volumen; *c*) temperatura, *d*) masa.

1.9 Señale ejemplos de un elemento y de un compuesto. ¿En qué se distinguen los elementos de los compuestos?

1.10 ¿Cuál es el número de elementos conocidos?

Problemas

1.11 Indique si cada una de las afirmaciones siguientes describe una propiedad física o una química: *a*) El oxígeno gaseoso permite la combustión. *b*) Los fertilizantes ayudan a incrementar la producción agrícola. *c*) El agua hierve a menos de 100°C en la cima de una montaña. *d*) El plomo es más denso que el aluminio. *e*) El uranio es un elemento radiactivo.

1.12 Señale si cada una de las afirmaciones siguientes describe un cambio físico o un cambio químico: *a*) El helio gaseoso contenido en el interior de un globo tiende a escapar después de unas cuantas horas. *b*) Un rayo de luz tiende a atenuarse y finalmente desaparecer. *c*) El jugo de naranja congelado se reconstituye al añadirle agua. *d*) El crecimiento de las plantas depende de la energía solar en un proceso llamado fotosíntesis. *e*) Una cucharada de sal de mesa se disuelve en un plato de sopa.

1.13 Indique los nombres de los elementos representados con los símbolos químicos Li, F, P, Cu, As, Zn, Cl, Pt, Mg, U, Al, Si, Ne. (Vea la tabla 1.1 y la segunda de forros de este texto.)

1.14 Señale los símbolos químicos de los elementos siguientes: *a*) potasio; *b*) estaño; *c*) cromo; *d*) boro; *e*) bario; *f*) plutonio; *g*) azufre; *h*) argón, *i*) mercurio. (Vea la tabla 1.1)

1.15 Clasifique cada una de las sustancias siguientes como elemento o compuesto: *a*) hidrógeno; *b*) agua; *c*) oro, *d*) azúcar.

1.16 Clasifique cada uno de los siguientes como elemento, compuesto, mezcla homogénea o mezcla heterogénea: *a*) agua salada; *b*) helio gaseoso; *c*) cloruro de sodio (sal de mesa); *d*) una botella de refresco; *e*) una malteada; *f*) aire en una botella, *g*) concreto.

Mediciones

Preguntas de repaso

1.17 Nombre las unidades básicas del SI importantes en química. Señale las unidades del SI para expresar lo siguiente: *a*) longitud; *b*) volumen; *c*) masa; *d*) tiempo; *e*) energía, *f*) temperatura.

1.18 Escriba los números que se representan con los prefijos siguientes: *a*) mega-; *b*) kilo-; *c*) deci-; *d*) centi-; *e*) mili-; *f*) micro-; *g*) nano-, *h*) pico-.

1.19 ¿Cuáles unidades emplean normalmente los químicos para la densidad de líquidos y sólidos, así como para la de los gases? Explique las diferencias.

1.20 Describa las tres escalas de temperatura usadas en laboratorio y en la vida cotidiana: Fahrenheit, Celsius y Kelvin.

Problemas

1.21 El bromo es un líquido pardo rojizo. Calcule su densidad en g/mL) si 586 g de la sustancia ocupan 188 mL.

1.22 La densidad del etanol, líquido incoloro comúnmente llamado alcohol de grano, es de 0.798 g/mL. Calcule la masa de 17.4 mL de este líquido.

1.23 Convierta las temperaturas siguientes a grados Celsius o Fahrenheit: *a*) 95°F, la temperatura de un caluroso día veraniego; *b*) 12°F, la temperatura de un frío día invernal; *c*) fiebre de 102°F; *d*) un horno que funciona a 1 852°F, y *e*) −273.15°C (en teoría, la temperatura más baja posible).

1.24 *a*) Normalmente, el cuerpo humano soporta temperaturas de 105°F sólo durante breves periodos sin que ocurra daño permanente en el cerebro y otros órganos vitales. ¿Cuál es esa temperatura en grados Celsius? *b*) El etilenglicol es un compuesto orgánico líquido que se usa como anticongelante en radiadores de automóviles. Se congela a −11.5°C.

Calcule su temperatura de congelación en grados Fahrenheit. *c*) La temperatura en la superficie solar es de unos 6 300°C. ¿Cuál es esa temperatura en grados Fahrenheit? *d*) La temperatura de ignición del papel es de 451°F. ¿Cuál es esa temperatura en grados Celsius?

1.25 Convierta las temperaturas siguientes a kelvin: *a*) 113°C, el punto de fusión del azufre; *b*) 37°C, la temperatura normal del cuerpo humano, *c*) 357°C, el punto de ebullición del mercurio.

1.26 Convierta las temperaturas siguientes a grados Celsius: *a*) 77 K, el punto de ebullición del nitrógeno líquido; *b*) 4.2 K, el punto de ebullición del helio líquido; *c*) 601 K, el punto de fusión del plomo.

Manejo de los números

Preguntas de repaso

1.27 ¿Cuál es la ventaja del uso de la notación científica sobre la notación decimal?

1.28 Defina el concepto de cifra significativa. Analice la importancia de usar el número correcto de cifras significativas en las mediciones y cálculos.

Problemas

1.29 Exprese los números siguientes en notación científica: *a*) 0.000000027; *b*) 356; *c*) 47 764, *d*) 0.096.

1.30 Exprese los números siguientes en forma decimal: *a*) 1.52×10^{-2}, *b*) 7.78×10^{-8}.

1.31 Expresе las respuestas a los cálculos siguientes en notación científica:

a) $145.75 + (2.3 \times 10^{-1})$

b) $79\,500 \div (2.5 \times 10^{2})$

c) $(7.0 \times 10^{-3}) - (8.0 \times 10^{-4})$

d) $(1.0 \times 10^{4}) \times (9.9 \times 10^{6})$

1.32 Exprese la respuesta a los cálculos siguientes en notación científica:

a) $0.0095 + (8.5 \times 10^{-3})$

b) $653 \div (5.75 \times 10^{-8})$

c) $850\,000 - (90 \times 10^{5})$

d) $(3.6 \times 10^{-4}) - (3.6 \times 10^{-6})$

1.33 ¿Cuál es el número de cifras significativas en cada una de las mediciones siguientes?

a) 4 867 mi

b) 56 mL

c) 60 104 ton

d) 2 900 g

e) 40.2 g/cm^3

f) 0.0000003 cm

g) 0.7 min

h) 4.6×10^{19} átomos

1.34 ¿Cuántas cifras significativas incluye cada uno de los siguientes: *a*) 0.006 L, *b*) 0.0605 dm, *c*) 60.5 mg, *d*) 605.5 cm^2, *e*) 960×10^{-3} g, *f*) 6 kg, *g*) 60 m.

1.35 Realice las operaciones siguientes como si fueran cálculos de resultados experimentales y exprese cada respuesta en las unidades correctas y con el número apropiado de cifras significativas:

a) 5.6792 m + 0.6 m + 4.33 m

b) 3.70 g − 2.9133 g

c) 4.51 cm × 3.6666 cm

d) $(3 \times 10^{4}$ g + 6.827 g)/(0.043 cm^3 − 0.021 cm^3)

1.36 Realice las operaciones siguientes como si fueran cálculos de resultados experimentales y exprese cada respuesta con las unidades apropiadas y el número correcto de cifras significativas:

a) 7.310 km ÷ 5.70 km

b) $(3.26 \times 10^{-3}$ mg) − $(7.88 \times 10^{-5}$ mg)

c) $(4.02 \times 10^{6}$ dm) + $(7.74 \times 10^{7}$ dm)

d) (7.28 m − 0.34 m)/(1.15 s + 0.82 s)

1.37 Se les ha pedido a tres estudiantes (A, B y C) que determinen el volumen de una muestra de etanol. Cada estudiante mide el volumen tres veces con una probeta graduada. Los resultados en mililitros son: A (87.1, 88.2, 87.6); B (86.9, 87.1, 87.2); C (87.6, 87.8, 87.9). El volumen verdadero es 87.0 mL. Comente acerca de la precisión y exactitud de los resultados de cada estudiante.

1.38 Se encomendó a tres aprendices de sastre (X, Y y Z) medir la costura de un par de pantalones. Cada uno hizo tres mediciones. Los resultados en pulgadas fueron: X (31.5, 31.6, 31.4); Y (32.8, 32.3. 32.7); Z (31.9, 32.2, 32.1). La longitud real es de 32.0 pulgadas. Comente acerca de la precisión y exactitud de los resultados de cada sastre.

Análisis dimensional

Problemas

1.39 Realice las conversiones siguientes: *a*) 22.6 m a decímetros; *b*) 25.4 mg a kilogramos; *c*) 556 mL a litros, *d*) 10.6 kg/m^3 a g/cm^3.

1.40 Efectúe las conversiones que siguen: *a*) 242 lb a miligramos; *b*) 68.3 cm^3 a metros cúbicos; *c*) 7.2 m^3 a litros, *d*) 28.3 μg a libras.

1.41 La rapidez promedio del helio a 25°C es 1 255 m/s. Convierta esta rapidez a millas por hora (mph).

1.42 ¿Cuántos segundos tiene un año solar (365.24 días)?

1.43 ¿Cuántos minutos tarda en llegar la luz del Sol a la Tierra? (La longitud del Sol a la Tierra es de 93 000 000 millas; la longitud de la luz es de 3.00×10^{8} m/s).

1.44 Un trotador lento recorre 1 milla en 13 min. Calcule la rapidez en: *a*) pulg/s; *b*) m/min, y *c*) km/h. (1 mi = 1 609 m; 1 pulg = 2.54 cm.)

1.45 Una persona de 6.0 pies de altura pesa 168 lb. Exprese su estatura en metros y su peso en kilogramos. (1 lb = 453.6 g; 1 m = 3.28 pies.)

1.46 La rapidez límite actual para vehículos en algunos estados de Estados Unidos es de 55 millas por hora. ¿Cuál es el límite de rapidez en kilómetros por hora? (1 mi = 1 609 m.)

1.47 A fin de que un avión caza despegue de un portaaviones, debe alcanzar una rapidez de 62 m/s. Calcule esa rapidez en millas por hora (mph).

1.48 El contenido "normal" de plomo de la sangre humana es de unas 0.40 partes por millón (es decir, 0.40 g de plomo por millón de gramos de sangre). Se considera peligroso que alcance un valor de 0.80 partes por millón (ppm). ¿Cuántos gramos de plomo contienen 6.0×10^3 g de sangre (la cantidad promedio en un adulto) si el contenido de plomo es de 0.62 ppm?

1.49 Efectúe las conversiones siguientes: *a*) 1.42 años luz a millas (un año luz es una medición astronómica de longitud, a saber, la que recorre la luz en un año, o 365 días; la rapidez de la luz es de 3.00×10^8 m/s); *b*) 32.4 yd a centímetros, *c*) 3.0×10^{10} cm/s a pies/s.

1.50 Realice las conversiones siguientes: *a*) 185 nm a metros, *b*) 4 500 000 000 de años (aproximadamente, la edad de la Tierra) a segundos (suponga que hay 365 días en un año); *c*) 71.2 cm^3 a m^3, *d*) 88.6 m^3 a litros.

1.51 El aluminio es un metal ligero (densidad = 2.70 g/cm^3) usado en la construcción de aviones, líneas de transmisión de alto voltaje, latas para bebidas y laminados. ¿Cuál es su densidad en kg/m^3?

1.52 La densidad del amoniaco gaseoso bajo ciertas condiciones es 0.625 g/L. Calcule su densidad en g/cm^3.

Problemas adicionales

1.53 Proporcione una afirmación cuantitativa y otra cualitativa acerca de cada una de las siguientes sustancias: *a*) agua; *b*) carbono; *c*) hierro; *d*) hidrógeno gaseoso; *e*) sacarosa *azúcar de caña*); *f*) sal de mesa (cloruro de sodio); *g*) mercurio; *h*) oro, *i*) aire.

1.54 Indique cuáles de las afirmaciones siguientes describen propiedades físicas y cuáles propiedades químicas: *a*) el hierro tiende a oxidarse; *b*) el agua pluvial de regiones industrializadas tiende a ser ácida; *c*) las moléculas de hemoglobina son de color rojo; *d*) cuando se deja un vaso con agua al sol, el agua desaparece gradualmente, *e*) durante la fotosíntesis las plantas convierten el dióxido de carbono de la atmósfera en moléculas más complejas.

1.55 En 2008 se produjeron en Estados Unidos casi 95 mil millones de lb de ácido sulfúrico. Convierta dicha cantidad a toneladas.

1.56 En la determinación de la densidad de una barra metálica rectangular, un estudiante realiza las mediciones siguientes: 8.53 cm de longitud, 2.4 cm de anchura, 1.0 cm de altura y 52.7064 g de masa. Calcule la densidad del metal con el número correcto de cifras significativas.

1.57 Calcule la masa de lo siguiente: *a*) una esfera de oro con radio de 10.0 cm [el volumen de una esfera con radio *r* es $V = (4/3)\pi r^3$; la densidad del oro es de 19.3 g/cm^3]; *b*) un cubo de platino con longitud de sus lados de 0.040 mm (la densidad del platino es de 21.4 g/cm^3), *c*) 50.0 mL de etanol (densidad del etanol = 0.798 g/mL).

1.58 Un tubo cilíndrico de vidrio de 12.7 cm de longitud se llena con mercurio. La masa del mercurio necesario para llenarlo es de 105.5 g. Calcule el diámetro interno del tubo. (Densidad del mercurio = 13.6 g/mL).

1.59 El procedimiento siguiente se usa para determinar el volumen de un matraz. Se pesa el matraz seco y luego se pesa lleno de agua. Si las masas del matraz vacío y el matraz lleno son 56.12 g y 87.39 g, respectivamente, y la densidad del agua es de 0.9976 g/cm^3, calcule el volumen del matraz en cm^3.

1.60 La rapidez del sonido en el aire a la temperatura ambiente es de unos 343 m/s. Calcule esta rapidez en millas por hora. (1 mi = 1 609 m.)

1.61 Una pieza de plata metálica (Ag) con un peso de 194.3 g se coloca en una probeta graduada que contiene 242.0 mL de agua. Ahora, el volumen del agua es de 260.5 mL. A partir de estos datos, calcule la densidad de la plata.

1.62 El experimento descrito en el problema 1.61 es una forma poco exacta a la vez que conveniente para calcular la densidad de algunos sólidos. Describa un experimento similar que le permita medir la densidad del hielo. De manera específica, ¿cuáles serían los requerimientos del líquido usado en el experimento?

1.63 Una esfera de plomo tiene una masa de 1.20×10^4 g y su volumen es de 1.05×10^3 cm^3. Calcule la densidad del plomo.

1.64 El litio es el metal menos denso que se conoce (densidad: 0.53 g/cm^3). ¿Cuál es el volumen que ocupan 1.20×10^3 g de litio?

1.65 Los termómetros clínicos de uso común en los hogares de Estados Unidos permiten mediciones con exactitud de ± 0.1°F, y el que usan los médicos, la exactitud es de ± 0.1°C. En grados Celsius, exprese el porcentaje de error esperado de cada uno de estos termómetros en la medición de la temperatura corporal de una persona que tiene 38.9°C.

1.66 La vainillina (usada para dar sabor al helado de vainilla y otros alimentos) es una sustancia cuyo aroma es detectable por la nariz humana en cantidades muy pequeñas. El límite de umbral es de 2.0×10^{-11} g por litro de aire. Si el precio actual de 50 g de vainillina es de 112 dólares, determine el costo para que el aroma de vainillina sea detectable en un hangar para aviones, con volumen de 5.0×10^7 pies^3.

1.67 ¿Cuál es la temperatura en la que el valor numérico en un termómetro de grados Celsius es igual al de un termómetro de grados Fahrenheit?

1.68 Suponga que se crea una nueva escala de temperatura, en la que el punto de fusión del etanol (−117.3°C) y su punto de ebullición (78.3°C) se toman como 0°S y 100°S, respectivamente, donde S es el símbolo de la nueva escala de temperatura. Derive una ecuación que relacione un valor de esta escala con un valor de la escala Celsius. ¿Qué lectura daría este termómetro a 25°C?

1.69 Un adulto en reposo precisa casi 240 mL de oxígeno puro/min y tiene una frecuencia respiratoria de 12 veces por minuto. Si el aire inhalado contiene 20% de oxígeno en volumen, y el exhalado 16%, ¿cuál es el volumen de aire

por respiración? (Suponga que el volumen de aire inhalado es igual al del aire exhalado.)

1.70 *a*) En referencia al problema 1.69, calcule el volumen total (en litros) del aire que respira cada día un adulto. *b*) En una ciudad con tránsito vehicular intenso, el aire contiene 2.1×10^{-6} L de monóxido de carbono (un gas venenoso) por litro. Calcule la inhalación diaria promedio de monóxido de carbono en litros por persona.

1.71 El volumen total de agua en el mar es de 1.5×10^{21} L. Suponga que el agua salada contiene 3.1% de cloruro de sodio en masa y que su densidad es de 1.03 g/mL. Calcule la masa total de cloruro de sodio en kilogramos y toneladas. (1 tonelada = 2 000 lb; 1 lb = 453.6 g.)

1.72 El magnesio (Mg) es un metal valioso que se usa en aleaciones, en acumuladores y en la fabricación de reactivos químicos. Se obtiene principalmente del agua de mar, que contiene casi 1.3 g de magnesio por kilogramo de agua. En referencia al problema 1.71, calcule el volumen total de agua de mar (en litros) necesario para extraer 8.0×10^4 toneladas de Mg, cantidad que es aproximadamente su producción anual en Estados Unidos.

1.73 Una estudiante recibe un crisol y se le pide que demuestre que está hecho de platino puro. En primer término, pesa el crisol en aire y luego suspendido en agua (densidad = 0.9986 g/mL). Los valores son 860.2 y 820.2 g, respectivamente. Con base en estas mediciones y dada la densidad del platino, de 21.45 g/cm^3, ¿cuáles serían sus conclusiones? (*Sugerencia*: Un objeto suspendido en un líquido se mantiene a flote por la masa del líquido que desplaza el objeto mismo. Haga caso omiso de la presión de flotación del aire.)

1.74 El área superficial y la profundidad promedio del Océano Pacífico es de 1.8×10^8 km^2 y 3.9×10^3 m, respectivamente. Calcule el volumen del agua de dicho océano en litros.

1.75 La unidad "onza troy" es de uso frecuente en relación con metales preciosos, como el oro (Au) y el platino (Pt). (1 onza troy = 31.103 g.) *a*) Una moneda de oro pesa 2.41 onzas troy. Calcule su masa en gramos. *b*) Indique si 1 onza troy es más ligera o más pesada que 1 onza. (1 lb = 16 oz; 1 lb = 453.6 g).

1.76 El osmio (Os) es el metal más denso que se conoce (densidad de 22.57 g/cm^3). Calcule la masa en libras y kilogramos de una esfera de Os de 15 cm de diámetro (casi del tamaño de una toronja). Vea el volumen de una esfera en el problema 1.57.

1.77 El error porcentual se expresa a menudo como el valor absoluto de la diferencia del valor verdadero menos el valor experimental entre el valor verdadero:

$$\text{error porcentual} = \frac{|\text{valor verdadero} - \text{valor experimental}|}{|\text{valor verdadero}|} \times 100\%$$

Las líneas verticales indican valor absoluto. Calcule el error porcentual de las mediciones siguientes: *a*) la densidad del alcohol (etanol) resulta ser de 0.802 g/mL (valor verdadero de 0.798 g/mL), *b*) la masa de oro en un arete es de 0.837 g (valor verdadero de 0.864 g).

1.78 La abundancia natural de los elementos en el cuerpo humano, expresada como porcentajes en masa, es de 65% de oxígeno (O), 18% de carbono (C), 10% de hidrógeno (H), 3% de nitrógeno (N), 1.6% de calcio (Ca), 1.2% de fósforo (P) y 1.2% de los demás elementos. Calcule la masa en gramos de cada elemento en una persona de 62 kg de peso.

1.79 La marca mundial en la carrera de una milla a la intemperie para varones (en 1999) es de 3 min 43.13 s. A esa rapidez, ¿cuál sería la marca para una carrera de 1 500 m? (1 mi = 1 609 m).

1.80 Venus, el segundo planeta más cercano al Sol, tiene una temperatura en su superficie de 7.3×10^2 K. Convierta dicha temperatura a grados Celsius y Fahrenheit.

1.81 La calcopirita, el principal mineral de cobre (Cu), contiene 34.63% de Cu en masa. ¿Cuántos gramos de Cu pueden obtenerse a partir de 5.11×10^3 kg del mineral?

1.82 Se calcula que se han extraído 8.0×10^4 toneladas de oro (Au). Suponga que el oro tiene un precio de 948 dólares por onza. ¿Cuál es el valor total de dicha cantidad de oro?

1.83 Un volumen de 1.0 mL de agua de mar contiene casi 4.0×10^{-12} g de oro. El volumen total de agua en los océanos es de 1.5×10^{21} L. Calcule la cantidad total de oro (en gramos) existente en el agua de mar y su valor total en dólares (vea el problema 1.82). Si hay tanto oro en el mar, ¿por qué nadie se ha enriquecido al obtenerlo del océano?

1.84 Las mediciones muestran que 1.0 g de hierro (Fe) contiene 1.1×10^{22} átomos de Fe. ¿Cuántos átomos de Fe contienen 4.9 g de Fe, que es la cantidad total promedio de hierro en adultos?

1.85 La delgada capa externa de la Tierra, la corteza terrestre, abarca tan sólo 0.50% de la masa total del planeta, pese a lo cual es la fuente de casi todos los elementos (la atmósfera proporciona algunos, como oxígeno, nitrógeno y otros gases). El silicio (Si) es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre (27.2% en masa). Calcule la masa en kilogramos de silicio en la corteza terrestre. (La masa de la Tierra es de 5.9×10^{21} ton; 1 ton = 2 000 lb; 1 lb = 453.6 g.)

1.86 El diámetro de un átomo de cobre (Cu) es de aproximadamente 1.3×10^{-10} m. ¿Cuántas veces puede dividirse de manera uniforme una pieza de alambre de cobre de 10 cm hasta que se reduzca a sólo dos átomos de cobre? (Suponga que se cuenta con herramientas apropiadas para este procedimiento y que los átomos de cobre están alineados en una recta, en contacto entre sí. Redondee su respuesta a un entero.)

1.87 Un galón de gasolina en el motor de un automóvil produce en promedio 9.5 kg de dióxido de carbono, que es un gas de invernadero, es decir, que promueve el calentamiento de la atmósfera terrestre. Calcule la producción anual de dióxido de carbono en kilogramos si existen 40 millones de automóviles en Estados Unidos y cada uno recorre una longitud de 5 000 millas con consumo de 20 millas por galón.

1.88 Una lámina de aluminio (Al) tiene un área total de 1.000 $pies^2$ y una masa de 3.636 g. ¿Cuál es el espesor de la lámina en milímetros? (Densidad del Al = 2.699 g/cm^3.)

1.89 Indique si cada una de las siguientes es una mezcla homogénea o heterogénea: *a*) aire en una botella cerrada, *b*) aire de la ciudad de Nueva York.

1.90 El cloro se usa para desinfectar las piscinas. Su concentración aceptada para este propósito es de 1 ppm de cloro, o sea, 1 g de cloro por millón de gramos de agua. Calcule el volumen de una solución de cloro (en mililitros) que debe agregar a su piscina el propietario si la solución contiene 6.0% de cloro en masa y la piscina, 2.0×10^4 galones de agua. (1 galón = 3.79 L; densidad de los líquidos = 1.0 g/mL.)

1.91 Las reservas mundiales totales de petróleo se calculan en 2.0×10^{22} J (el joule es una unidad de energía en la que 1 J = 1 kg m^2/s^2). Al ritmo actual de consumo, de 1.8×10^{20} J/año, ¿cuánto tardarán en agotarse las reservas?

1.92 Para conservar el agua, los químicos aplican una delgada capa de cierto material inerte sobre la superficie del agua para reducir su rapidez de evaporación en los cuerpos de agua. Hace 300 años Benjamin Franklin fue pionero de esta técnica. Franklin observó que se podrían aplicar 0.10 mL de aceite sobre una superficie de agua de 40 m^2. En el supuesto de que el aceite forma una *monocapa*, es decir, una capa de apenas una molécula de espesor, calcule la longitud de cada molécula de aceite en nanómetros. (1 nm = 1×10^{-9} m.)

1.93 La fluoración es el proceso de añadir compuestos de flúor al agua potable para ayudar a prevenir la caries dental. La concentración de 1 ppm de flúor basta para este propósito. (1 ppm significa una parte por millón, o 1 g de flúor por cada millón de gramos de agua.) El compuesto normalmente usado para la fluoración es el fluoruro de sodio, que también se agrega a ciertas pastas dentales. Calcule la cantidad de fluoruro de sodio en kilogramos necesaria en una ciudad de 50 000 habitantes si el consumo diario de agua por persona es de 150 galones. ¿Cuál porcentaje de fluoruro de sodio se "desperdicia" si cada persona usa diariamente apenas 6.0 L de agua para beber y cocinar? (El fluoruro de sodio contiene 45.0% de flúor en masa, 1 galón = 3.79 L; 1 año = 365 días; densidad del agua = 1.0 g/mL.)

1.94 Una compañía gasera de Massachusetts cobra 1.30 dólares por 15.0 $pies^3$ de gas natural. *a*) Convierta esa tarifa a dólares por litro de gas. *b*) Si se requieren 0.304 $pies^3$ de gas para hervir un litro de agua, partiendo de la temperatura ambiente (25°C), ¿cuánto costaría hervir 2.1 L de agua?

1.95 Las feromonas son compuestos que secretan las hembras de muchas especies de insectos para atraer a los machos. Es habitual que basten 1.0×10^{-8} g de una feromona para llegar a todos los machos correspondientes en un radio de 0.50 millas. Calcule la densidad de la feromona (en gramos por litro) en un espacio cilíndrico de aire con un radio de 0.50 millas y una altura de 40 pies.

1.96 El tiempo promedio que le toma a una molécula difundirse en una longitud de *x* cm está dada por

$$t = \frac{x^2}{2D}$$

donde *t* es el tiempo en segundos y *D* es el coeficiente de difusión. Si el coeficiente de difusión de la glucosa es 5.7×10^{-7} cm^2/s, calcule el tiempo que una molécula de glucosa tardaría para difundir 10 μm, que es aproximadamente lo que mide una célula.

1.97 Un cerebro humano pesa alrededor de 1 kg y contiene casi 10^{11} células. Suponga que cada célula está repleta de agua (densidad = 1 g/mL) y calcule la longitud de un lado de esa célula si tuviera forma cúbica. Si las células se dispersan en una delgada capa, con un espesor de una sola célula, ¿cuál es el área superficial en metros cuadrados?

1.98 *a*) El monóxido de carbono (CO) es un gas venenoso debido a su fuerte unión con la hemoglobina trasportadora de oxígeno en la sangre. Una concentración de 8.00×10^2 por volumen de monóxido de carbono se considera letal para los humanos. Calcule el volumen en litros que ocupará el monóxido de carbono a esta concentración en una habitación de 17.6 metros de largo, 8.80 metros de ancho y 2.64 metros de altura. *b*) La exposición prolongada al vapor de mercurio (Hg) puede ocasionar desórdenes neurológicos y problemas respiratorios. Un control de calidad del aire determina que la concentración de vapor de mercurio debe estar por debajo de 0.050 mg/m^3. Convierta este número a g/L. *c*) La prueba general para descartar la diabetes de tipo II es que el nivel de azúcar en sangre (glucosa) sea menor que 120 mg por decilitro (mg/dl). Convierta este número a microgramos por mililitro (μg/mL).

Problemas especiales

1.99 A un cajero bancario se le pide que arme juegos de un dólar cada uno en monedas para los clientes. Cada juego está compuesto de tres monedas de 25 centavos, una moneda de cinco centavos y dos monedas de 10 centavos cada una. Las masas de las monedas son: 5.645 g para la de 25 centavos, 4.967 g para la de cinco centavos y 2.316 g para la de 10 centavos. ¿Cuál es el número máximo de juegos que pueden armarse a partir de 33.871 kg de monedas de 25 centavos, 10.432 kg de monedas de cinco centavos y 7.990 kg de monedas de 10 centavos? ¿Cuál es la masa total (en gramos) de esta colección de monedas?

1.100 Una probeta graduada está llena con aceite mineral hasta la marca de 40.00 mL. Las masas de la probeta antes y después de la adición del aceite mineral son de 124.966 g y 159.446 g, respectivamente. En un experimento aparte, una pelota de metal que tiene una masa de 18.713 g se coloca en la probeta y de nuevo se llena con aceite mineral hasta la marca de 40.00 mL. La masa combinada de la pelota y el aceite mineral es de 50.952 g. Calcule la densidad y el radio de la pelota. [El volumen de una esfera de radio r es $(4/3)\pi r^3$].

1.101 Un químico del siglo XIX preparó una sustancia desconocida. En términos generales, ¿piensa usted que sería más difícil demostrar que se trata de un compuesto o de un elemento? Explique su respuesta.

1.102 El bronce es una aleación de cobre (Cu) y estaño (Sn). Calcule la masa de un cilindro de bronce que tiene un radio de 6.44 cm y una longitud de 44.37 cm. La composición del bronce es de 79.42% de Cu y 20.58% de Sn y las densidades del Cu y del Sn son 8.94 g/cm^3 y 7.31 g/cm^3, respectivamente. ¿Qué puede inferirse de este cálculo?

1.103 Suponga que se le proporciona un líquido. Describa brevemente los pasos que realizaría para demostrar que se trata de una sustancia pura o de una mezcla homogénea.

1.104 Un químico mezcla dos líquidos, A y B, para formar una mezcla homogénea. Las densidades de los líquidos son 2.0514 g/mL para A y 2.6678 g/mL para B. Cuando deja caer un pequeño objeto dentro de la mezcla, descubre que éste queda suspendido en el líquido, es decir, que ni flota ni se hunde. Si la mezcla se compone de 41.37% de A y 58.63% de B, en volumen, ¿cuál es la densidad del metal? ¿Puede emplearse este procedimiento, en general, para determinar las densidades de los sólidos? ¿Qué consideraciones se obtienen al aplicar este método?

1.105 *Tums* es un remedio popular para la indigestión ácida. Una tableta ordinaria contiene carbonato de calcio además de otras sustancias inertes. Cuando se ingiere, reacciona con el ácido gástrico (ácido clorhídrico) del estómago para liberar dióxido de carbono gaseoso. Cuando una tableta de 1.328 g reaccionó con 40.00 mL de ácido clorhídrico (densidad: 1.140 g/mL), el dióxido de carbono gaseoso se liberó y la solución resultante pesó 46.699 g. Calcule el número de litros de dióxido de carbono gaseoso liberado si su densidad es de 1.81 g/L.

1.106 Una botella de vidrio con capacidad de 250 mL se llenó con 242 mL de agua a 20°C y se cerró bien. Se dejó toda la noche en el exterior, cuando la temperatura era de −5°C. Prediga lo que sucederá. La densidad del agua a 20°C es de 0.998 g/cm^3 y la del hielo a −5°C es de 0.916 g/cm^3.

Respuestas a los ejercicios de práctica

1.1 96.5 g. **1.2** 341 g. **1.3** *a*) 621.5°F; *b*) 78.3°C, y *c*) −196°C. **1.4** *a*) Dos; *b*) cuatro; *c*) tres; *d*) dos; *e*) tres o dos. **1.5** *a*) 26.76 L; *b*) 4.4 g; *c*) 1.6×10^7 dm^2; *d*) 0.0756 g/mL; *e*) 6.69×10^4 m. **1.6** 2.36 lb. **1.7** 1.08×10^5 m^3. **1.8** 0.534 g/cm^3.

MISTERIO DE LA *química*

La desaparición de los dinosaurios

Los dinosaurios predominaron en la Tierra durante millones de años y luego desaparecieron repentinamente. A fin de resolver este misterio, los paleontólogos estudiaron fósiles y esqueletos encontrados en las rocas de diversas capas de la corteza terrestre. Sus descubrimientos les permitieron identificar especies que existieron en el planeta durante periodos geológicos específicos. Además,

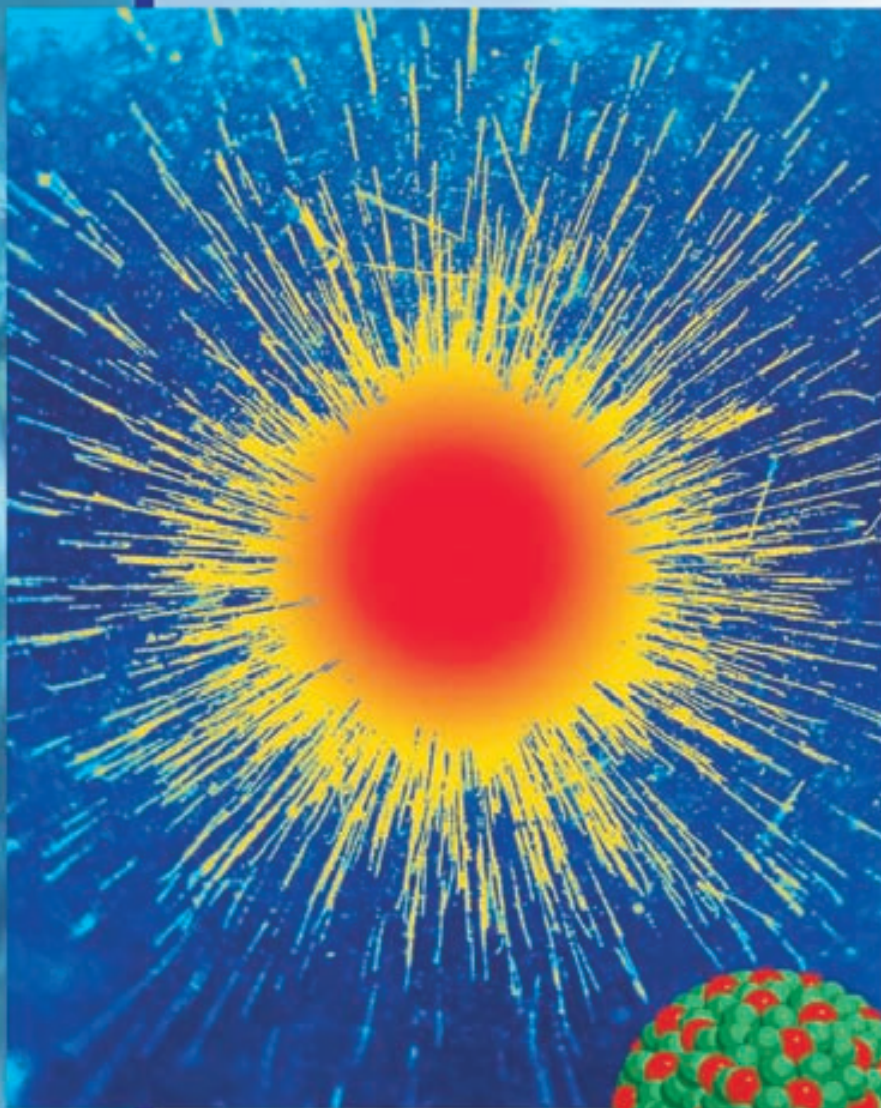
revelaron la ausencia de esqueletos de dinosaurios en las rocas formadas inmediatamente después del periodo Cretácico, que data de hace 65 millones de años. Por tanto, se supone que los dinosaurios se extinguieron hace 65 millones de años.

Entre las muchas hipótesis planteadas para explicar su desaparición, se cuentan alteraciones de la cadena alimentaria y un cambio brusco del clima resultante de erupciones volcánicas violentas. Sin embargo, no se tenían datos convincentes en favor de ninguna hipótesis sino hasta 1977. Fue entonces cuando un grupo de paleontólogos que trabajaba en Italia obtuvo algunos datos desconcertantes en un sitio cercano a Gubbio. El análisis químico de una capa de arcilla depositada por arriba de sedimentos formados durante el periodo Cretácico (y, por tanto, una capa que registra lo ocurrido *después* de ese periodo) mostró un contenido sorprendentemente alto del elemento iridio (Ir), poco común en la corteza terrestre y comparativamente abundante en asteroides.

Esa investigación llevó a la hipótesis de que la extinción de los dinosaurios ocurrió como sigue. A fin de explicar la cantidad de iridio encontrada, los científicos plantearon que un gran asteroide, de varios kilómetros de diámetro, impactó la Tierra en la época de la desaparición de los dinosaurios. Dicho impacto debe haber sido tan fuerte que literalmente vaporizó una gran cantidad de rocas, suelo y otros objetos circundantes. El polvo y desechos resultantes flotaron en la atmósfera y bloquearon la luz solar durante meses o quizás años. A falta de luz solar abundante, muchas de las plantas no pudieron crecer, y el registro fósil confirma que, de hecho, muchos tipos de plantas se extinguieron en esa época. De tal suerte, por supuesto que muchos animales herbívoros perecieron y, a su vez, los carnívoros sufrieron hambre. La carencia de fuentes de alimento al parecer afectaba a los grandes animales, que necesitaban grandes volúmenes de comida, más rápida y notablemente que a los animales más pequeños. Así pues, los enormes dinosaurios, de los cuales el más grande habría pesado hasta 30 toneladas, desaparecieron a falta de alimento.

Indicios químicos

1. ¿De qué manera el estudio de la extinción de los dinosaurios ilustra el método científico?
2. Plantee dos maneras en las que podría comprobar la hipótesis de la colisión del asteroide.
3. En su opinión, ¿se justifica referirse a la explicación del asteroide como la teoría de la extinción de los dinosaurios?
4. La información disponible hace pensar que casi 20% de la masa del asteroide se convirtió en polvo y se distribuyó uniformemente sobre la Tierra después de descender de la atmósfera superior. La cantidad de polvo fue de casi 0.02 g/cm^2 de la superficie terrestre. Es muy probable que el asteroide haya tenido una densidad cercana a 2 g/cm^3. Calcule la masa (en kilogramos y en toneladas) del asteroide y su radio en metros, en el supuesto de que era una esfera. (El área de la Tierra es de 5.1×10^{14} m^2; 1 lb = 453.6 g.) (Fuente: *Consider a Spherical Cow—A Course in Environmental Problem Solving*, de J. Harte, University Science Books, Mill Valley, CA 1988. Con autorización.)

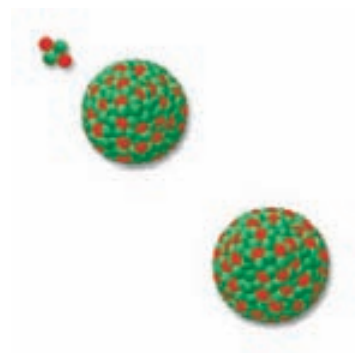
Átomos, moléculas y iones

Imágenes a color de la emisión radiactiva del radio (Ra). Los modelos muestran el núcleo del radio y los productos de su descomposición radiactiva: radón (Rn) y una partícula alfa, la cual tiene dos protones y dos neutrones. El estudio de la radiactividad ayudó a mejorar el conocimiento de los científicos acerca de la estructura atómica.

2

Sumario

Avance del capítulo

- Iniciaremos este capítulo con una perspectiva histórica de la búsqueda de las unidades fundamentales de la materia. La versión moderna de la teoría atómica la postuló en el siglo XIX John Dalton, quien afirmó que los elementos estaban constituidos por partículas extremadamente pequeñas, llamadas átomos. Todos los átomos de un elemento determinado son idénticos, pero son diferentes de los átomos de todos los demás elementos. (2.1)
- Observaremos que, mediante la experimentación, los científicos han aprendido que un átomo está constituido por tres partículas elementales: protón, electrón y neutrón. El protón tiene una carga positiva, el electrón una negativa, y el neutrón no tiene carga. Los protones y los neutrones se localizan en una pequeña región en el centro del átomo, denominada núcleo, en tanto que los electrones están dispersos alrededor del núcleo a cierta distancia de él. (2.2)
- Analizaremos las siguientes formas de identificar átomos. El número atómico es el número de protones en un núcleo; los átomos de diferentes elementos tienen números atómicos distintos. Los isótopos son átomos del mismo elemento con un número diferente de neutrones. El número de masa es la suma del número de protones y neutrones en un átomo. Debido a que un átomo es eléctricamente neutro, contiene un número igual de electrones y de protones. (2.3)
- Observaremos cómo se pueden agrupar los elementos de acuerdo con sus propiedades físicas y químicas en una tabla conocida como tabla periódica. La tabla periódica permite clasificar los elementos (como metales, metaloides y no metales) y correlacionar sus propiedades de manera sistemática. (2.4)
- Veremos que los átomos de la mayor parte de los elementos interactúan para formar compuestos, los cuales se clasifican como moléculas o compuestos iónicos formados por iones positivos (cationes) y iones negativos (aniones). (2.5)
- Después aprenderemos a utilizar fórmulas químicas (moleculares y empíricas) para representar moléculas y compuestos iónicos y modelos para representar moléculas. (2.6)
- Analizaremos un conjunto de reglas que ayudarán a dar nombre a los compuestos inorgánicos. (2.7)
- Este capítulo termina con una breve introducción al tema del mundo orgánico que se retomará en un capítulo posterior. (2.8)

Desde épocas remotas, los humanos se han interesado por la naturaleza de la materia. Nuestras ideas modernas sobre la estructura de la materia se basan en la teoría atómica de Dalton, de principios del siglo XIX. En la actualidad sabemos que toda la materia está formada por átomos, moléculas y iones. La química siempre se relaciona, de una u otra forma, con estas especies.

2.1 Teoría atómica

En el siglo v a.C., el filósofo griego Demócrito expresó la idea de que toda la materia estaba formada por muchas partículas pequeñas e indivisibles que llamó *átomos* (que significa indestructible o indivisible). A pesar de que la idea de Demócrito no fue aceptada por muchos de sus contemporáneos (entre ellos Platón y Aristóteles), ésta se mantuvo. Las evidencias experimentales de algunas investigaciones científicas apoyaron el concepto del "atomismo", lo que condujo, de manera gradual, a las definiciones modernas de elementos y compuestos. En 1808, el científico inglés, profesor John Dalton,[1] formuló una definición precisa de las unidades indivisibles con las que está formada la materia y que llamamos átomos.

El trabajo de Dalton marcó el principio de la era de la química moderna. Las hipótesis sobre la naturaleza de la materia, en las que se basa la teoría atómica de Dalton, pueden resumirse como sigue:

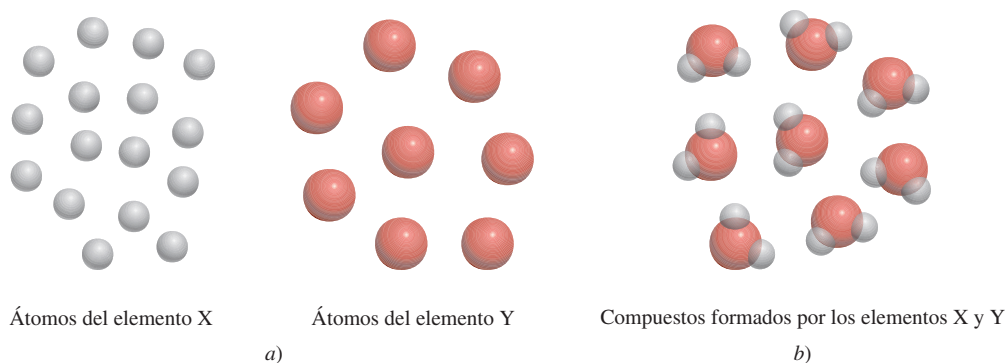
1. Los elementos están formados por partículas extremadamente pequeñas llamadas átomos.
2. Todos los átomos de un mismo elemento son idénticos, tienen igual tamaño, masa y propiedades químicas. Los átomos de un elemento son diferentes a los átomos de todos los demás elementos.
3. Los compuestos están formados por átomos de más de un elemento. En cualquier compuesto, la relación del número de átomos entre dos de los elementos presentes siempre es un número entero o una fracción sencilla.
4. Una reacción química implica sólo la separación, combinación o reordenamiento de los átomos; nunca supone la creación o destrucción de los mismos.

En la figura 2.1 se muestra una representación esquemática de las tres últimas hipótesis.

El concepto de Dalton sobre un átomo es mucho más detallado y específico que el concepto de Demócrito. La segunda hipótesis establece que los átomos de un elemento son diferentes de los átomos de todos los demás elementos. Dalton no intentó describir la estructura o composición de los átomos. Tampoco tenía idea de cómo era un átomo, pero se dio cuenta de que la diferencia en las propiedades mostradas por elementos como el hidrógeno y el oxígeno sólo se puede explicar a partir de la idea de que los átomos de hidrógeno son distintos de los átomos de oxígeno.

La tercera hipótesis sugiere que para formar determinado compuesto no sólo se necesitan los átomos de los elementos correctos, sino que es indispensable un número específico de dichos átomos. Esta idea es una extensión de una ley publicada en 1799 por el químico

[1] John Dalton (1766-1844). Químico, matemático y filósofo inglés. Además de la teoría atómica, también formuló varias leyes sobre los gases y proporcionó la primera descripción detallada de la ceguera al color, la cual padecía. Se ha descrito a Dalton como un experimentador indiferente con muy pocas habilidades en las áreas del lenguaje y la ilustración. Su único pasatiempo era el juego de bolos en césped los jueves por la tarde. Tal vez la visión de esos bolos de madera fue lo que inspiró su idea de la teoría atómica.

Figura 2.1 *a*) De acuerdo con la teoría atómica de Dalton, los átomos del mismo elemento son idénticos, pero los átomos de un elemento son distintos de los átomos de otros. *b*) Compuesto formado por átomos de los elementos X y Y. En este caso, la proporción de los átomos del elemento X con respecto a la del elemento Y es de 2:1. Observe que la reacción química produce sólo un reordenamiento de átomos, no su destrucción o creación.

francés Joseph Proust.[2] La ***ley de las proporciones definidas*** de Proust establece que *muestras diferentes de un mismo compuesto siempre contienen los mismos elementos y en la misma proporción de masa*. Así, si se analizan muestras de dióxido de carbono gaseoso obtenidas de diferentes fuentes, en todas las muestras se encontrará la misma proporción de masa de carbono y oxígeno. Entonces, si la proporción de las masas de los diferentes elementos de un compuesto es una cantidad fija, la proporción de los átomos de los elementos en dicho compuesto también debe ser constante.

La tercera hipótesis de Dalton confirma otra importante ley, la ***ley de las proporciones múltiples***. Según esta ley, *si dos elementos pueden combinarse para formar más de un compuesto, la masa de uno de los elementos que se combina con una masa fija del otro mantiene una relación de números enteros pequeños*. La teoría de Dalton explica la ley de las proporciones múltiples de manera muy sencilla: diferentes compuestos formados por los mismos elementos difieren en el número de átomos de cada clase. Por ejemplo, el carbono forma dos compuestos estables con el oxígeno, llamados monóxido de carbono y dióxido de carbono. Las técnicas modernas de medición indican que un átomo de carbono se combina con un átomo de oxígeno en el monóxido de carbono, y con dos átomos de oxígeno en el dióxido de carbono. De esta manera, la proporción de oxígeno en el monóxido de carbono y en el dióxido de carbono es 1:2. Este resultado concuerda con la ley de las proporciones múltiples (figura 2.2).

Monóxido de carbono

Dióxido de carbono

Oxígeno en el monóxido de carbono en relación con el oxígeno en el dióxido de carbono: 1:2

Figura 2.2 Ilustración de la ley de las proporciones múltiples.

La cuarta hipótesis de Dalton es una forma de enunciar la ***ley de la conservación de la masa***,[3] la cual establece que *la materia no se crea ni se destruye*. Debido a que la materia está formada por átomos, que no cambian en una reacción química, se concluye que la masa también se debe conservar. La brillante idea de Dalton sobre la naturaleza de la materia fue el principal estímulo para el rápido progreso de la química durante el siglo XIX.

Revisión de conceptos

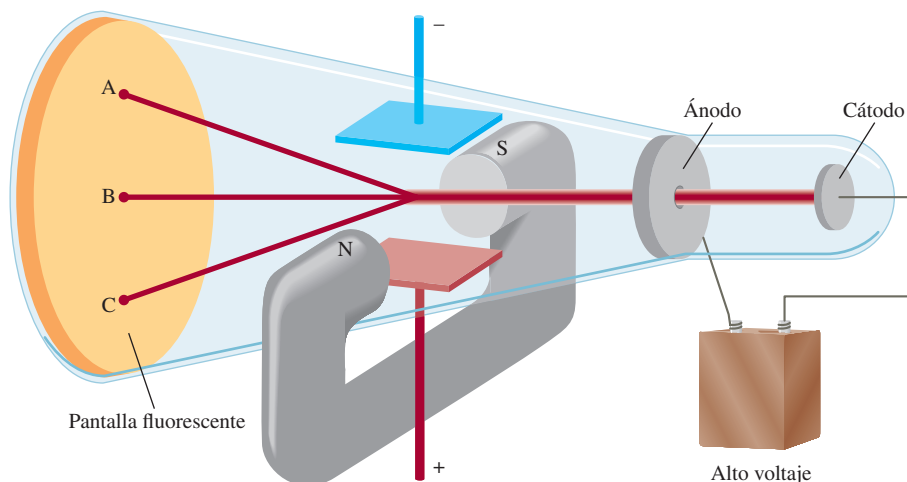
Los átomos de los elementos A (azul) y B (anaranjado) forman los dos compuestos mostrados aquí. ¿Estos compuestos obedecen la ley de las proporciones múltiples?

2.2 Estructura del átomo

Con base en la teoría atómica de Dalton, un ***átomo*** se define como *la unidad básica de un elemento que puede intervenir en una combinación química*. Dalton describió un átomo como una partícula extremadamente pequeña e indivisible. Sin embargo, una serie de investigaciones iniciadas alrededor de 1850, y que continuaron hasta el siglo XX, demostraron claramente que los átomos tienen una estructura interna, es decir, que están formados por partículas aún más pequeñas, llamadas *partículas subatómicas*. Estas investigaciones condujeron al descubrimiento de tres partículas: electrones, protones y neutrones.

[2] Joseph Louis Proust (1754-1826). Químico francés. Fue el primero en aislar el azúcar de las uvas.

[3] De acuerdo con Albert Einstein, la masa y la energía son aspectos alternos de una entidad única denominada *masa-energía*. Por lo común, las reacciones químicas implican una ganancia o pérdida de calor u otras formas de energía. Así, cuando la energía se pierde en una reacción, por ejemplo, también se pierde masa. No obstante, salvo en el caso de las reacciones nucleares (vea el capítulo 23), los cambios de masa en las reacciones químicas son demasiado pequeños para ser detectados. Por consiguiente, para fines prácticos, la masa se conserva.

Figura 2.3 Tubo de rayos catódicos con un campo eléctrico perpendicular a la dirección de los rayos catódicos y un campo magnético externo. Los símbolos N y S denotan los polos norte y sur del imán. Los rayos catódicos golpearán el extremo del tubo en el punto A en presencia de un campo magnético, en el punto C en presencia de un campo eléctrico y en el punto B cuando no existan campos externos presentes o cuando los efectos del campo eléctrico y del campo magnético se cancelen mutuamente.

El electrón

En la década de 1890, muchos científicos estaban interesados en el estudio de la ***radiación***, *la emisión y transmisión de la energía a través del espacio en forma de ondas*. La información obtenida por estas investigaciones contribuyó al conocimiento de la estructura atómica. Para investigar este fenómeno se utilizó un tubo de rayos catódicos, precursor de los tubos utilizados en los televisores (figura 2.3). Consta de un tubo de vidrio del cual se ha evacuado casi todo el aire. Si se colocan dos placas metálicas y se conectan a una fuente de alto voltaje, la placa con carga negativa, llamada *cátodo*, emite un rayo invisible. Este rayo catódico se dirige hacia la placa con carga positiva, llamada *ánodo*, que pasa por una perforación y continúa su trayectoria hasta el otro extremo del tubo. Cuando dicho rayo alcanza la superficie, recubierta de una manera especial, produce una fuerte fluorescencia o luz brillante.

En algunos experimentos se colocaron, *por fuera* del tubo de rayos catódicos, dos placas cargadas eléctricamente y un electroimán (vea la figura 2.3). Cuando se conecta el campo magnético y el campo eléctrico permanece desconectado, los rayos catódicos alcanzan el punto A del tubo. Cuando está conectado solamente el campo eléctrico, los rayos llegan al punto C. Cuando tanto el campo magnético como el eléctrico están desconectados, o bien cuando ambos están conectados pero se balancean de forma que se cancelan mutuamente, los rayos alcanzan el punto B. De acuerdo con la teoría electromagnética, un cuerpo cargado, en movimiento, se comporta como un imán y puede interactuar con los campos magnéticos y eléctricos que atraviesa. Debido a que los rayos catódicos son atraídos por la placa con carga positiva y repelidos por la placa con carga negativa, deben consistir en partículas con carga negativa. Actualmente, estas *partículas con carga negativa* se conocen como ***electrones***. En la figura 2.4 se muestra el efecto de un imán sobre los rayos catódicos.

Los electrones por lo general se asocian con los átomos. No obstante, también se pueden estudiar por separado.

El físico inglés J. J. Thomson[4] utilizó un tubo de rayos catódicos y su conocimiento de la teoría electromagnética para determinar la relación entre la carga eléctrica y la masa de un electrón. El número que obtuvo fue de -1.76×10^8 C/g, en donde C corresponde a *coulombs*, la unidad de carga eléctrica. Más tarde, entre 1908 y 1917, R. A. Millikan[5] llevó a cabo una serie de experimentos para medir la carga del electrón con gran precisión. Su trabajo demostró que la carga de cada electrón era exactamente la misma. En su experimento, Millikan analizó el movimiento de minúsculas gotas de aceite que adquirían carga estática a partir de los iones del aire. Suspendía en el aire las gotas cargadas mediante la aplicación de un campo eléctrico

[4] Joseph John Thomson (1856-1940). Físico británico, recibió el premio Nobel de Física en 1906 por ser quien descubrió el electrón.

[5] Robert Andrews Millikan (1868-1953). Físico estadounidense, merecedor del premio Nobel de Física en 1923 por determinar la carga del electrón.

a)

b)

c)

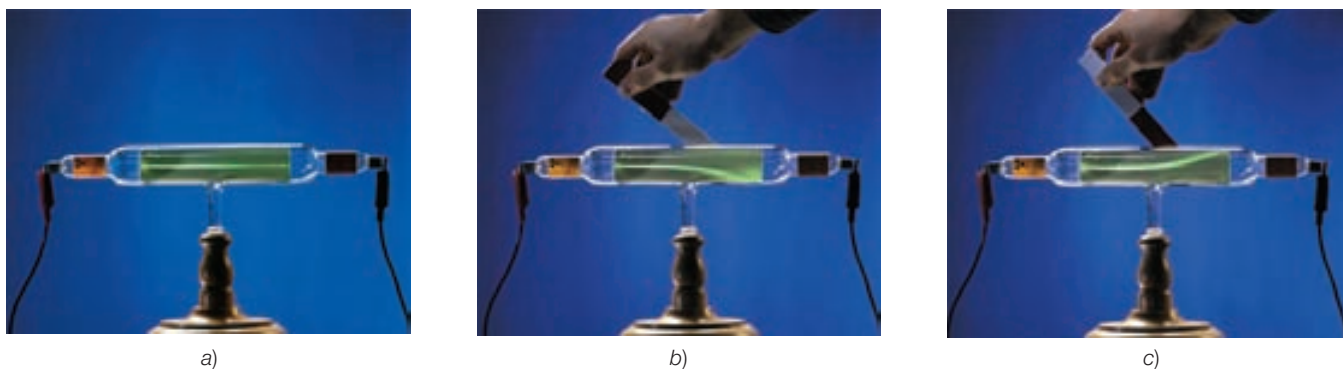



Figura 2.4 *a*) Rayo catódico producido en un tubo de descarga. El rayo en sí mismo es invisible, pero la fluorescencia de un recubrimiento de sulfuro de zinc en el cristal provoca su apariencia verdosa. *b*) El rayo catódico se inclina hacia abajo cuando se le acerca el polo norte del imán. *c*) Cuando la polaridad del imán se invierte, el rayo se inclina hacia la dirección opuesta.

y seguía su movimiento con un microscopio (figura 2.5). Al aplicar sus conocimientos sobre electrostática, Millikan encontró que la carga de un electrón es de -1.6022×10^{-19} C. A partir de estos datos calculó la masa de un electrón:

$$
\begin{aligned}
\text{masa de electrón} &= \frac{\text{carga}}{\text{carga/masa}} \\
&= \frac{-1.6022 \times 10^{-19}\,\text{C}}{-1.76 \times 10^{8}\,\text{C/g}} \\
&= 9.10 \times 10^{-28}\,\text{g}
\end{aligned}
$$

Éste es un valor de masa extremadamente pequeño.

Radiactividad

En 1895, el físico alemán Wilhelm Röntgen[6] observó que cuando los rayos catódicos incidían sobre el vidrio y los metales, hacían que éstos emitieran unos rayos desconocidos. Estos rayos muy energéticos eran capaces de atravesar la materia, oscurecían las placas fotográficas, incluso cubiertas, y producían fluorescencia en algunas sustancias. Debido a que estos rayos no eran desviados de su trayectoria por un imán, no podían contener partículas con carga, como los rayos catódicos. Röntgen les dio el nombre de rayos X, por su naturaleza desconocida.

[6] Wilhelm Konrad Röntgen (1845-1923). Físico alemán que recibió el premio Nobel de Física en 1901 por el descubrimiento de los rayos X.

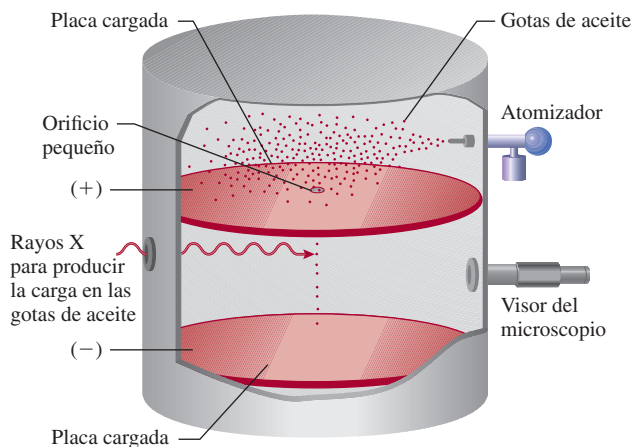
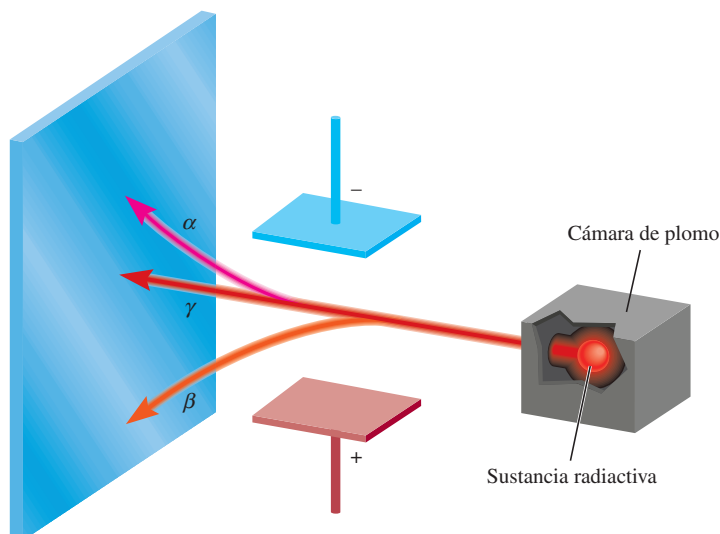



Figura 2.5 Diagrama esquemático del experimento de Millikan de la gota de aceite.

Figura 2.6 Tres tipos de rayos emitidos por elementos radiactivos. Los rayos β consisten en partículas con carga negativa (electrones), y por ende son atraídos hacia la placa con carga positiva. Por lo contrario, los rayos α tienen carga positiva y son atraídos hacia la placa con carga negativa. Debido a que los rayos γ no tienen carga alguna, su trayectoria no se ve alterada por un campo eléctrico externo.

Poco después del descubrimiento de Röntgen, Antoine Becquerel,[7] profesor de física en París, empezó a estudiar las propiedades fluorescentes de las sustancias. Accidentalmente encontró que algunos compuestos de uranio oscurecían las placas fotográficas cubiertas, incluso en ausencia de rayos catódicos. Al igual que los rayos X, los rayos provenientes de los compuestos de uranio resultaban altamente energéticos y no los desviaba un imán, pero diferían de los rayos X en que se emitían de manera espontánea. Marie Curie,[8] discípula de Becquerel, sugirió el nombre de ***radiactividad*** para describir esta *emisión espontánea de partículas o radiación*. Desde entonces se dice que un elemento es *radiactivo* si emite radiación de manera espontánea.

La desintegración o *descomposición* de las sustancias radiactivas, como el uranio, produce tres tipos de rayos diferentes. Dos de estos rayos son desviados de su trayectoria por placas metálicas con cargas opuestas (figura 2.6). Los ***rayos alfa*** **(*α*)** constan de *partículas cargadas positivamente*, llamadas ***partículas α***, que se apartan de la placa con carga positiva. Los ***rayos beta*** **(*β*)**, o ***partículas β***, son electrones y se alejan de la placa con carga negativa. Un tercer tipo de radiación consta de rayos de alta energía, llamados ***rayos gamma*** **(*γ*)**. Al igual que los rayos X, los rayos γ no presentan carga y no les afecta un campo externo.

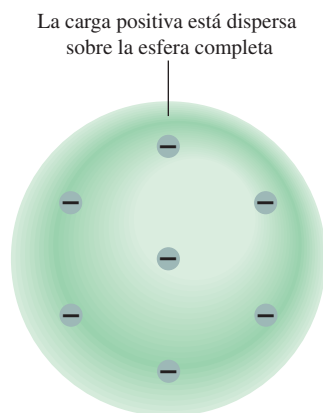



Figura 2.7 Modelo atómico de Thomson, conocido como el modelo del "pudín de pasas", por su semejanza con un postre tradicional inglés hecho con pasas. Los electrones están insertos en una esfera uniforme con carga positiva.

El protón y el núcleo

Desde principios de 1900 ya se conocían dos características de los átomos: que contienen electrones y que son eléctricamente neutros. Para que un átomo sea neutro debe contener el mismo número de cargas positivas y negativas. Thomson propuso que un átomo podía visualizarse como una esfera uniforme cargada positivamente, dentro de la cual se encontraban los electrones como si fueran las pasas en un pastel (figura 2.7). Este modelo, llamado "modelo del pudín de pasas", se aceptó como una teoría durante algunos años.

[7] Antoine Henri Becquerel (1852-1908). Físico francés a quien se le otorgó el premio Nobel de Física en 1903 por el descubrimiento de la radiactividad del uranio.

[8] Marie (Marya Sklodowska) Curie (1867-1934). Química y física nacida en Polonia. En 1903, ella y su esposo francés, Pierre Curie, fueron galardonados con el premio Nobel de Física por su trabajo sobre la radiactividad. En 1911, una vez más fue merecedora de ese premio, pero esta vez en Química, por su trabajo sobre los elementos radiactivos radio y polonio. Ella es una de las tres personas que han recibido dos premios Nobel en Ciencias. A pesar de su gran contribución a la ciencia, su nominación a la Academia Francesa de Ciencias en 1911 fue rechazada por un voto ¡debido a que era mujer! Su hija Irene, y su yerno Frederic Joliot-Curie, compartieron el premio Nobel de Química en 1935.

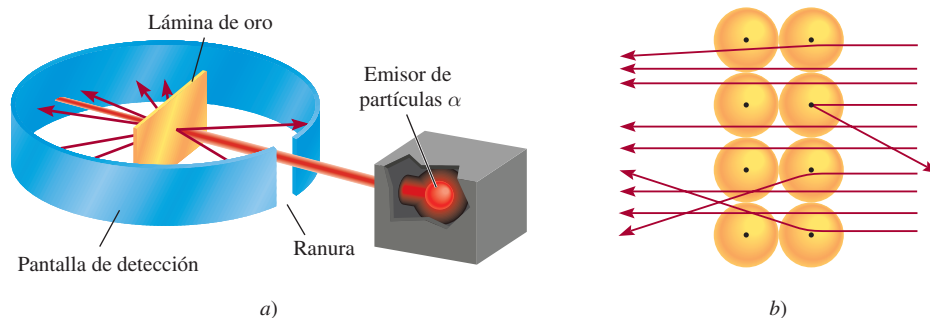



Figura 2.8 *a*) Diseño experimental de Rutherford para medir la dispersión de las partículas α mediante una lámina de oro. La mayoría de las partículas α atravesaron la lámina de oro con poca o ninguna desviación. Algunas se desviaron con un ángulo grande. En ocasiones alguna partícula α invierte su trayectoria. *b*) Esquema amplificado de la trayectoria de las partículas α al atravesar o ser desviadas por los núcleos.

En 1910, el físico neozelandés Ernest Rutherford,[9] quien estudió con Thomson en la Universidad de Cambridge, utilizó partículas α para demostrar la estructura de los átomos. Junto con su colega Hans Geiger[10] y un estudiante de licenciatura llamado Ernest Marsden,[11] Rutherford efectuó una serie de experimentos utilizando láminas muy delgadas de oro y de otros metales, como blanco de partículas α provenientes de una fuente radiactiva (figura 2.8). Observaron que la mayoría de las partículas atravesaban la lámina sin desviarse, o bien con una ligera desviación. De cuando en cuando, algunas partículas α eran dispersadas (o desviadas) de su trayectoria con un gran ángulo. ¡En algunos casos, las partículas α regresaban por la misma trayectoria hacia la fuente radiactiva! Éste fue el descubrimiento más sorprendente, pues según el modelo de Thomson, la carga positiva del átomo era tan difusa que se esperaría que las partículas α atravesaran las láminas sin desviarse o con una desviación mínima. El comentario de Rutherford sobre este descubrimiento fue el siguiente: "Resultó tan increíble como si usted hubiera lanzado una bala de 15 pulgadas hacia un trozo de papel de seda y la bala se hubiera regresado hacia usted."

Tiempo después, Rutherford pudo explicar los resultados del experimento de la dispersión de partículas α utilizando un nuevo modelo de átomo. De acuerdo con Rutherford, la mayor parte de los átomos debe ser espacio vacío. Esto explica por qué la mayoría de las partículas α atravesaron la lámina de oro sufriendo poca o ninguna desviación. Rutherford propuso que las cargas positivas de los átomos estaban concentradas en un *denso conglomerado central dentro del átomo*, que llamó ***núcleo***. Cuando una partícula α pasaba cerca del núcleo en el experimento, actuaba sobre ella una gran fuerza de repulsión, lo que originaba una gran desviación. Además, cuando una partícula α incidía directamente sobre el núcleo, experimentaba una repulsión tan grande que su trayectoria se invertía por completo.

Las *partículas del núcleo que tienen carga positiva* reciben el nombre de ***protones***. En otros experimentos se encontró que los protones tienen la misma *cantidad* de carga que los electrones y que su masa es de 1.67262×10^{-24} g, aproximadamente 1 840 veces la masa del electrón con carga opuesta.

Hasta este punto, los científicos visualizaban el átomo de la siguiente manera: la masa del núcleo constituye la mayor parte de la masa total del átomo, pero el núcleo ocupa sólo $1/10^{13}$ del volumen total del átomo. Las dimensiones atómicas (y moleculares) se expresarán aquí de acuerdo con la unidad del sistema internacional de medidas llamado *picómetro* (*pm*), donde

Una unidad común que no está incluida en el sistema internacional de medidas es el ångstrom (Å; 1 Å = 100 pm).

$$1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$$

[9] Ernest Rutherford (1871-1937). Físico neozelandés. Rutherford realizó gran parte de su trabajo en Inglaterra (en las universidades de Manchester y Cambridge). Recibió el premio Nobel de Química en 1908 por sus investigaciones sobre la estructura del núcleo atómico. Un comentario que hacía con frecuencia a sus estudiantes fue: "la ciencia es física o una colección de estampillas".

[10] Johannes Hans Wilhelm Geiger (1882-1945). Físico alemán. El trabajo de Geiger se enfocó en la estructura del núcleo atómico y en la radiactividad. Inventó un dispositivo para medir la radiación que ahora se conoce comúnmente como el contador Geiger.

[11] Ernest Marsden (1889-1970). Físico inglés. Es alentador saber que algunas veces un estudiante puede ayudar a ganar un premio Nobel. Marsden prosiguió con su gran contribución al desarrollo de la ciencia en Nueva Zelanda.

Si el tamaño de un átomo se expandiera hasta el de un estadio olímpico, el tamaño de su núcleo sería el de una canica.

El radio típico de un átomo es aproximadamente de 100 pm, en tanto que el radio del núcleo atómico es sólo de 5×10^{-3} pm. Se puede apreciar la diferencia relativa entre el tamaño de un átomo y su núcleo imaginando que si un átomo tuviera el tamaño de un estadio olímpico, el volumen de su núcleo sería comparable con el de una pequeña canica. Mientras que los protones están confinados en el núcleo del átomo, se considera que los electrones están esparcidos alrededor del núcleo y a cierta distancia de él.

El concepto de radio atómico tiene utilidad experimental, pero no debe suponerse que los átomos tienen dimensiones o superficies bien definidas. Más adelante aprenderemos que las regiones externas de los átomos son relativamente "difusas".

El neutrón

El modelo de Rutherford de la estructura atómica dejaba un importante problema sin resolver. Se sabía que el hidrógeno, el átomo más sencillo, contenía sólo un protón, y que el átomo de helio contenía dos protones. Por tanto, la relación entre la masa de un átomo de helio y un átomo de hidrógeno debería ser 2:1. (Debido a que los electrones son mucho más ligeros que los protones, se puede ignorar su contribución a la masa atómica.) Sin embargo, en realidad la relación es 4:1. Rutherford y otros investigadores habían propuesto que debería existir otro tipo de partícula subatómica en el núcleo, hecho que el físico inglés James Chadwick[12] probó en 1932. Cuando Chadwick bombardeó una delgada lámina de berilio con partículas α, el metal emitió una radiación de muy alta energía, similar a los rayos γ. Experimentos posteriores demostraron que esos rayos en realidad constan de un tercer tipo de partículas subatómicas, que Chadwick llamó ***neutrones***, debido a que se demostró que eran *partículas eléctricamente neutras con una masa ligeramente mayor que la masa de los protones*. El misterio de la relación de las masas ahora se podía explicar. En el núcleo de helio existen dos protones y dos neutrones, en tanto que en el núcleo de hidrógeno hay sólo un protón y no hay neutrones; por tanto, la relación es 4:1.

En la figura 2.9 se muestra la localización de las partículas elementales (protones, neutrones y electrones) en un átomo. Existen otras partículas subatómicas, pero el electrón, el protón

[12] James Chadwick (1981-1972). Físico británico. En 1935 recibió el premio Nobel de Física por demostrar la existencia de los neutrones.

Figura 2.9 Los protones y los neutrones de un átomo están confinados en un núcleo extremadamente pequeño. Los electrones se representan como "nubes" que circundan al núcleo.

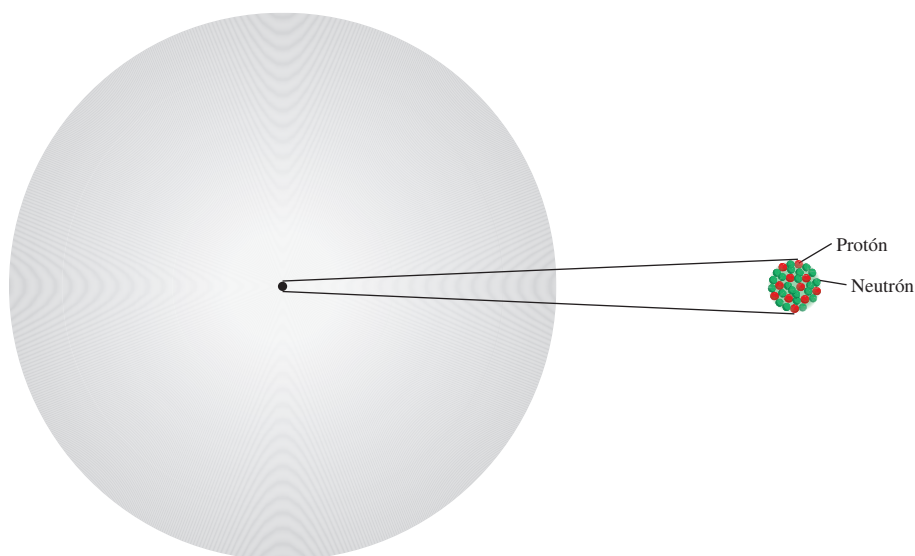



TABLA 2.1 Masa y carga de las partículas subatómicas

		Carga	
Partícula	**Masa (g)**	**Coulomb**	**Unidad de carga**
Electrón*	9.10938×10^{-28}	-1.6022×10^{-19}	-1
Protón	1.67262×10^{-24}	$+1.6022 \times 10^{-19}$	$+1$
Neutrón	1.67493×10^{-24}	0	0

* Las mediciones más refinadas aportan un valor más preciso de la masa de un electrón que las de Millikan.

y el neutrón son los tres componentes fundamentales del átomo que son importantes para la química. En la tabla 2.1 se muestran los valores de carga y de masa de estas tres partículas elementales.

2.3 Número atómico, número de masa e isótopos

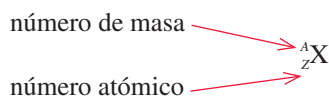
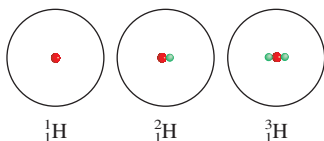
Todos los átomos se pueden identificar por el número de protones y neutrones que contienen. El ***número atómico*** (***Z***) es *el número de protones en el núcleo del átomo de un elemento*. En un átomo neutro el número de protones es igual al número de electrones, de manera que el número atómico también indica el número de electrones presentes en un átomo. La identidad química de un átomo queda determinada por su número atómico. Por ejemplo, el número atómico del flúor es 9. Esto significa que cada átomo de flúor tiene 9 protones y 9 electrones. O bien, visto de otra forma, cada átomo en el universo que contenga 9 protones se llamará de manera correcta “flúor”.

El ***número de masa*** (***A***) es *el número total de neutrones y protones presentes en el núcleo de un átomo de un elemento*. Con excepción de la forma más común del hidrógeno, que tiene un protón y no tiene neutrones, todos los núcleos atómicos contienen tanto protones como neutrones. En general, el número de masa está dado por

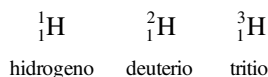
$$\begin{aligned}\text{número de masa} &= \text{número de protones} + \text{número de neutrones}\\ &= \text{número atómico} + \text{número de neutrones}\end{aligned} \tag{2.1}$$

Los protones y neutrones se llaman colectivamente *nucleones*.

El número de neutrones en un átomo es igual a la diferencia entre el número de masa y el número atómico ($A - Z$). Por ejemplo, si el número de masa de un átomo específico de boro es 12 y su número atómico es 5 (que indica 5 protones en el núcleo), entonces el número de neutrones es $12 - 5 = 7$. Observe que las tres cantidades (número atómico, número de neutrones y número de masa) deben ser enteros positivos o números enteros.

No todos los átomos de un elemento determinado tienen la misma masa. La mayoría de los elementos tiene dos o más ***isótopos***, *átomos que tienen el mismo número atómico pero diferente número de masa.* Por ejemplo, existen tres isótopos de hidrógeno. Uno de ellos, que se conoce como hidrógeno, tiene un protón y no tiene neutrones. El isótopo llamado *deuterio* contiene un protón y un neutrón, y el *tritio* tiene un protón y dos neutrones. La forma aceptada para denotar el número atómico y el número de masa de un elemento (X) es como sigue:

Así, para los isótopos de hidrógeno escribimos:

$$^1_1H \quad ^2_1H \quad ^3_1H$$

hidrogeno deuterio tritio

Como otro ejemplo, considere dos isótopos comunes del uranio, con números de masa 235 y 238, respectivamente:

$$^{235}_{92}U \quad ^{238}_{92}U$$

El primer isótopo se utiliza en reactores nucleares y en bombas atómicas, en tanto que el segundo carece de las propiedades necesarias para tener tales aplicaciones. Con excepción del hidrógeno, que tiene un nombre diferente para cada uno de los isótopos, los isótopos de los elementos se identifican por su número de masa. Así, los isótopos anteriores se llaman uranio-235 (uranio doscientos treinta y cinco) y uranio-238 (uranio doscientos treinta y ocho).

Las propiedades químicas de un elemento están determinadas, principalmente, por los protones y electrones de sus átomos; los neutrones no participan en los cambios químicos en condiciones normales. En consecuencia, los isótopos del mismo elemento tienen un comportamiento químico semejante, forman el mismo tipo de compuestos y presentan reactividades semejantes.

En el ejemplo 2.1 se muestra cómo calcular el número de protones, neutrones y electrones, a partir del número atómico y el número de masa.

EJEMPLO 2.1

Indique el número de protones, neutrones y electrones para cada una de las siguientes especies: *a*) $^{20}_{11}Na$, *b*) $^{22}_{11}Na$, *c*) ^{17}O y *d*) carbono 14.

Estrategia Recuerde que el exponente se refiere al número de masa (*A*), y el subíndice al número atómico (*Z*). El número de masa siempre es mayor que el número atómico. (La única excepción es ^1_1H, donde el número de masa es igual al número atómico.) En caso de que no se muestre el subíndice, como en los incisos *c*) y *d*), el número atómico se puede derivar del símbolo o nombre del elemento. Para determinar el número de electrones, recuerde que como la electricidad de los átomos es neutra, el número de electrones es igual al número de protones.

Solución *a*) El número atómico es 11; luego, hay 11 protones. El número de masa es 20; por tanto, el número de electrones es $20 - 11 = 9$. El número de electrones es el mismo que el número de protones, es decir, 11.

b) El número atómico es el mismo que en *a*), u 11. El número de masa es 22; luego, el número de neutrones es $22 - 11 = 11$. El número de electrones es 11. Observe que las especies en *a*) y *b*) son isótopos químicamente similares al sodio.

c) El número atómico de O (oxígeno) es 8; luego, tiene 8 protones. El número de masa es 17; por tanto, tiene $17 - 8 = 9$ neutrones. Hay 8 electrones.

d) El carbono 14 también se puede representar como ^{14}C. El número atómico del carbono es 6, así que tiene $14 - 6 = 8$ neutrones. El número de electrones es 6.

Problemas similares 2.15, 2.16.

Ejercicio de práctica ¿Cuántos protones, neutrones y electrones tiene el siguiente isótopo del cobre: ^{63}Cu?

Revisión de conceptos

a) Mencione el único elemento que tiene un isótopo que no contiene neutrones.
b) Explique por qué un núcleo de helio que no contiene neutrones tiende a ser inestable.

2.4 La tabla periódica

Más de la mitad de los elementos que se conocen en la actualidad se descubrieron entre 1800 y 1900. Durante este periodo los químicos observaron que muchos elementos mostraban grandes semejanzas entre ellos. El reconocimiento de las regularidades periódicas en las propiedades físicas y en el comportamiento químico, así como la necesidad de organizar la gran cantidad de información disponible sobre la estructura y propiedades de las sustancias elementales, condujeron al desarrollo de la ***tabla periódica***, *una tabla en la que se encuentran agrupados los elementos que tienen propiedades químicas y físicas semejantes*. En la figura 2.10 se muestra la tabla periódica moderna, en la cual los elementos están acomodados de acuerdo con su número atómico (que aparece sobre el símbolo del elemento), en *filas horizontales*, llamadas ***periodos***, y en *columnas verticales*, conocidas como ***grupos*** o ***familias***, de acuerdo con sus semejanzas en las propiedades químicas. Observe que los elementos 112 a 116 y 118 se han sintetizado recientemente, razón por la cual aún carecen de nombre.

Los elementos se dividen en tres categorías: metales, no metales y metaloides. Un ***metal*** es *un buen conductor del calor y la electricidad,* en tanto que un ***no metal*** generalmente es *mal conductor del calor y la electricidad*. Un ***metaloide*** *presenta propiedades intermedias entre los metales y los no metales*. En la figura 2.10 se observa que la mayoría de los elementos que se conocen son metales; sólo 17 elementos son no metales y ocho son metaloides. De

1 1A	2 2A	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8	9 8B	10	11 1B	12 2B	13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
1 **H**																	2 **He**
3 **Li**	4 **Be**											5 **B**	6 **C**	7 **N**	8 **O**	9 **F**	10 **Ne**
11 **Na**	12 **Mg**											13 **Al**	14 **Si**	15 **P**	16 **S**	17 **Cl**	18 **Ar**
19 **K**	20 **Ca**	21 **Sc**	22 **Ti**	23 **V**	24 **Cr**	25 **Mn**	26 **Fe**	27 **Co**	28 **Ni**	29 **Cu**	30 **Zn**	31 **Ga**	32 **Ge**	33 **As**	34 **Se**	35 **Br**	36 **Kr**
37 **Rb**	38 **Sr**	39 **Y**	40 **Zr**	41 **Nb**	42 **Mo**	43 **Tc**	44 **Ru**	45 **Rh**	46 **Pd**	47 **Ag**	48 **Cd**	49 **In**	50 **Sn**	51 **Sb**	52 **Te**	53 **I**	54 **Xe**
55 **Cs**	56 **Ba**	57 **La**	72 **Hf**	73 **Ta**	74 **W**	75 **Re**	76 **Os**	77 **Ir**	78 **Pt**	79 **Au**	80 **Hg**	81 **Tl**	82 **Pb**	83 **Bi**	84 **Po**	85 **At**	86 **Rn**
87 **Fr**	88 **Ra**	89 **Ac**	104 **Rf**	105 **Db**	106 **Sg**	107 **Bh**	108 **Hs**	109 **Mt**	110 **Ds**	111 **Rg**	112	113	114	115	116	(117)	118

58 **Ce**	59 **Pr**	60 **Nd**	61 **Pm**	62 **Sm**	63 **Eu**	64 **Gd**	65 **Tb**	66 **Dy**	67 **Ho**	68 **Er**	69 **Tm**	70 **Yb**	71 **Lu**
90 **Th**	91 **Pa**	92 **U**	93 **Np**	94 **Pu**	95 **Am**	96 **Cm**	97 **Bk**	98 **Cf**	99 **Es**	100 **Fm**	101 **Md**	102 **No**	103 **Lr**

Metales

Metaloides

No metales

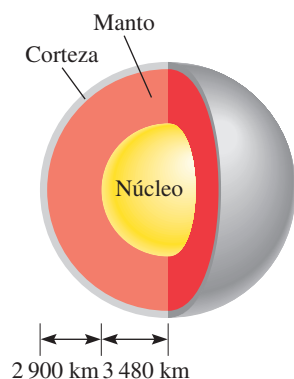
Figura 2.10 La tabla periódica moderna. Los elementos están organizados de acuerdo con los números atómicos, que aparecen sobre sus símbolos. Con excepción del hidrógeno (H), los no metales aparecen en la extrema derecha de la tabla. Las dos filas de metales que se localizan por debajo de la tabla principal se ubican convencionalmente aparte para evitar que la tabla sea demasiado grande. En realidad, el cerio (Ce) debería seguir al lantano (La), y el torio (Th) debería ir justo después del actinio (Ac). La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) ha recomendado la designación de los grupos 1-18 pero su uso aún no es frecuente. En este texto utilizamos la notación estadounidense para los números de los grupos (1A-8A y 1B-8B). Todavía no se ha asignado nombre a los elementos 112 a 116 y 118. El elemento 117 aún no ha sido sintetizado.

QUÍMICA *en acción*

Distribución de los elementos en la Tierra y en los sistemas vivos

La mayor parte de los elementos se presentan en forma natural. ¿Cómo están distribuidos estos elementos en la Tierra, y cuáles son esenciales para los sistemas vivos?
Aproximadamente, la extensión de la corteza terrestre desde la superficie hacia el centro de la Tierra es de 40 kilómetros (alrededor de 25 millas). Debido a dificultades técnicas, los científicos no han podido estudiar las porciones internas de la Tierra con tanta facilidad como las de la corteza. No obstante, se cree que en el centro de la Tierra existe un núcleo sólido compuesto en su mayor parte por hierro. Alrededor del núcleo se encuentra una capa llamada *manto*, la cual está formada por un fluido caliente que contiene hierro, carbono, silicio y azufre.

De los 83 elementos que se encuentran en la naturaleza, 12 constituyen 99.7% de la masa de la corteza terrestre. Éstos son, en orden decreciente de abundancia natural, oxígeno (O), silicio (Si), aluminio (Al), hierro (Fe), calcio (Ca), magnesio (Mg), sodio (Na), potasio (K), titanio (Ti) hidrógeno (H), fósforo (P) y manganeso (Mn). Al analizar la abundancia natural de los elementos, debemos recordar que: 1) los elementos no están distribuidos de manera uniforme en la corteza terrestre, y 2) la mayoría se presentan en combinaciones. Estos datos proporcionan la base para la mayoría de los métodos de obtención de elementos puros a partir de sus compuestos, como se estudiará en capítulos posteriores.

En la tabla siguiente se presentan los elementos esenciales en el cuerpo humano. Especialmente importantes son los *elementos traza*, como hierro (Fe), cobre (Cu), zinc (Zn), yodo (I) y cobalto (Co), los cuales en conjunto conforman aproximadamente 0.1% de la masa corporal. Estos elementos son necesarios para el desarrollo de las funciones biológicas como el crecimiento, el transporte de oxígeno para el metabolismo y la defensa contra las enfermedades. Existe un balance delicado en las cantidades presentes de estos elementos en nuestros cuerpos. Su deficiencia o exceso durante un amplio periodo puede producir enfermedades graves, retraso mental o incluso la muerte.

Estructura del interior de la Tierra.

Elementos esenciales en el cuerpo humano

Elemento	Porcentaje en masa*	Elemento	Porcentaje en masa*
Oxígeno	65	Sodio	0.1
Carbono	18	Magnesio	0.05
Hidrógeno	10	Hierro	<0.05
Nitrógeno	3	Cobalto	<0.05
Calcio	1.6	Cobre	<0.05
Fósforo	1.2	Zinc	<0.05
Potasio	0.2	Yodo	<0.05
Azufre	0.2	Selenio	<0.01
Cloro	0.2	Flúor	<0.01

* El porcentaje en masa *indica la masa del elemento en gramos presentes en una muestra de 100 g.*

a) Abundancia natural de los elementos en porcentaje por masa. Por ejemplo, la abundancia de oxígeno es de 45.5%. Esto significa que en una muestra de 100 g de corteza terrestre hay, en promedio, 45.5 g del elemento oxígeno. *b*) Abundancia de los elementos en el cuerpo humano en porcentaje por masa.

izquierda a derecha, a lo largo de cualquier periodo, las propiedades físicas y químicas de los elementos cambian en forma gradual de metálicas a no metálicas.

En general, se hace referencia a los elementos en forma colectiva, mediante su número de grupo en la tabla periódica (grupo 1A, grupo 2A, y así sucesivamente). Sin embargo, por conveniencia, algunos grupos de elementos tienen nombres especiales. *Los elementos del grupo 1A (Li, Na, K, Rb, Cs y Fr)* se llaman ***metales alcalinos***, y *los elementos del grupo 2A (Be, Mg, Ca, Sr, Ba y Ra)* reciben el nombre de ***metales alcalinotérreos***. Los *elementos del grupo 7A (F, Cl, Br, I y At)* se conocen como ***halógenos***, y *los elementos del grupo 8A (He, Ne, Ar, Kr, Xe y Rn)* son *los* ***gases nobles*** o *gases raros*.

La tabla periódica es una herramienta útil que correlaciona las propiedades de los elementos en forma sistemática y ayuda a hacer predicciones respecto del comportamiento químico. Más adelante, en el capítulo 8, analizaremos con más detalle esta piedra angular de la química.

La sección de Química en acción de la página 52 describe la distribución de los elementos sobre la Tierra y en el cuerpo humano.

Revisión de conceptos

Después de observar la tabla periódica, ¿las propiedades químicas cambian más a través de un periodo o a través de un grupo?

2.5 Moléculas y iones

De todos los elementos, sólo los seis gases nobles del grupo 8A de la tabla periódica (He, Ne, Ar, Kr, Xe y Rn) existen en la naturaleza como átomos sencillos. Por esta razón se dice que son gases *monoatómicos* (lo que significa un solo átomo). La mayor parte de la materia está compuesta por moléculas o iones formados por los átomos.

Moléculas

Una ***molécula*** es *un agregado de, por lo menos, dos átomos en una colocación definida que se mantienen unidos a través de fuerzas químicas* (también llamadas *enlaces químicos*). Una molécula puede contener átomos del mismo elemento o átomos de dos o más elementos, siempre en una proporción fija, de acuerdo con la ley de las proporciones definidas que se explicó en la sección 2.1. Así, una molécula no siempre es un compuesto, el cual, por definición, está formado por dos o más elementos (vea la sección 1.4). El hidrógeno gaseoso, por ejemplo, es un elemento puro, pero consta de moléculas formadas por dos átomos de H cada una. Por otra parte, el agua es un compuesto molecular que contiene hidrógeno y oxígeno en una relación de dos átomos de H y un átomo de O. Al igual que los átomos, las moléculas son eléctricamente neutras.

Analizaremos la naturaleza de los enlaces químicos en los capítulos 9 y 10.

Se dice que la molécula de hidrógeno, representada por H_2, es una ***molécula diatómica*** porque *contiene sólo dos átomos*. Otros elementos que existen normalmente como moléculas diatómicas son nitrógeno (N_2) y oxígeno (O_2), así como los elementos del grupo 7A: flúor (F_2), cloro (Cl_2), bromo (Br_2) y yodo (I_2). Por supuesto, una molécula diatómica puede contener átomos de diferentes elementos. Como ejemplos se pueden citar el cloruro de hidrógeno (HCl) y el monóxido de carbono (CO).

Elementos que existen como moléculas diatómicas.

La gran mayoría de las moléculas contiene más de dos átomos. Pueden ser átomos de un mismo elemento, como el ozono (O_3), que está formado por tres átomos de oxígeno, o bien pueden ser combinaciones de dos o más elementos diferentes. Las *moléculas que contienen más de dos átomos* reciben el nombre de ***moléculas poliatómicas***. El ozono (O_3), el agua (H_2O) y el amoniaco (NH_3) son moléculas poliatómicas.

Iones

En el capítulo 8 veremos por qué los átomos de diferentes elementos ganan (o pierden) un número específico de electrones.

Un ***ion*** es *un átomo o un grupo de átomos que tiene una carga neta positiva o negativa*. El número de protones, cargados positivamente, del núcleo de un átomo permanece igual durante los cambios químicos comunes (llamados reacciones químicas), pero se pueden perder o ganar electrones, cargados negativamente. La pérdida de uno o más electrones a partir de un átomo neutro forma un ***catión***, *un ion con carga neta positiva.* Por ejemplo, un átomo de sodio (Na) fácilmente puede perder un electrón para formar el catión sodio, que se representa como Na^+:

Átomo de Na	Ion Na^+
11 protones 11 electrones	11 protones 10 electrones

Por otra parte, un ***anión*** es *un ion cuya carga neta es negativa* debido a un incremento en el número de electrones. Por ejemplo, un átomo de cloro (Cl) puede ganar un electrón para formar el ion cloruro Cl^-:

Átomo de Cl	Ion Cl^-
17 protones 17 electrones	17 protones 18 electrones

Se dice que el cloruro de sodio (NaCl), la sal común de mesa, es un ***compuesto iónico*** porque *está formado por cationes y aniones*.

Un átomo puede perder o ganar más de un electrón. Como ejemplos de iones formados por la pérdida o ganancia de más de un electrón están: Mg^{2+}, Fe^{3+}, S^{2-} y N^{3-}. Estos iones, lo mismo que los iones Na^+ y Cl^-, reciben el nombre de ***iones monoatómicos*** porque *contienen solamente un átomo*. En la figura 2.11 se muestra la carga de algunos iones monoatómicos. Con algunas excepciones, los metales tienden a formar cationes y los no metales, aniones.

Además, es posible combinar dos o más átomos y formar un ion que tenga una carga neta positiva o negativa. Los *iones que contienen más de un átomo*, como es el caso de OH^- (ion hidróxido), CN^- (ion cianuro) y NH_4^+ (ion amonio) se denominan ***iones poliatómicos***.

1 1A	2 2A	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8	9 8B	10	11 1B	12 2B	13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
Li^+													C^{4-}	N^{3-}	O^{2-}	F^-	
Na^+	Mg^{2+}											Al^{3+}		P^{3-}	S^{2-}	Cl^-	
K^+	Ca^{2+}				Cr^{2+} Cr^{3+}	Mn^{2+} Mn^{3+}	Fe^{2+} Fe^{3+}	Co^{2+} Co^{3+}	Ni^{2+} Ni^{3+}	Cu^+ Cu^{2+}	Zn^{2+}				Se^{2-}	Br^-	
Rb^+	Sr^{2+}									Ag^+	Cd^{2+}		Sn^{2+} Sn^{4+}		Te^{2-}	I^-	
Cs^+	Ba^{2+}									Au^+ Au^{3+}	Hg_2^{2+} Hg^{2+}		Pb^{2+} Pb^{4+}				

Figura 2.11 Iones monoatómicos comunes ordenados según sus posiciones en la tabla periódica. Obsérvese que el ion Hg_2^{2+} contiene dos átomos.

2.6 Fórmulas químicas

Los químicos utilizan ***fórmulas químicas*** para *expresar la composición de las moléculas y los compuestos iónicos por medio de los símbolos químicos*. Composición significa no solamente los elementos presentes, sino también la proporción en la cual se combinan los átomos. En este punto se consideran dos tipos de fórmulas: fórmulas moleculares y fórmulas empíricas.

Fórmulas moleculares

Una ***fórmula molecular*** *indica el número exacto de átomos de cada elemento que están presentes en la unidad más pequeña de una sustancia*. En el análisis sobre moléculas, cada ejemplo se presenta con su fórmula molecular entre paréntesis. Así, H_2 es la fórmula molecular del hidrógeno, O_2 representa al oxígeno, O_3 es el ozono y H_2O representa al agua. El subíndice numérico indica el número de átomos de cada elemento que están presentes. En el caso del H_2O no aparece un subíndice para el O debido a que sólo hay un átomo de oxígeno en una molécula de agua; de esta manera se omite el subíndice "uno" de las fórmulas. Obsérvese que oxígeno (O_2) y ozono (O_3) son alótropos del oxígeno. Un ***alótropo*** es *una de dos o más formas diferentes de un elemento*. Dos formas alotrópicas del elemento carbono: diamante y grafito, son completamente diferentes no sólo en sus propiedades químicas, sino también en su costo relativo.

Modelos moleculares

Las moléculas son demasiado pequeñas como para poder observarlas de manera directa. Una forma efectiva para visualizarlas es mediante el uso de modelos moleculares. Por lo común se utilizan dos tipos de modelos moleculares: los modelos de *esferas y barras*, y los modelos *espaciales* (figura 2.12). En los modelos de esferas y barras los átomos están representados por esferas de madera o de plástico con orificios perforados en ellas. Para representar los enlaces químicos se utilizan barras o resortes. Los ángulos que se forman entre los átomos en los modelos se aproximan a los ángulos de enlace reales de las moléculas. Con excepción del átomo de H, todas las esferas son del mismo tamaño y cada tipo de átomo está representado por un color específico. En los modelos espaciales, los átomos están representados por esferas truncadas que se mantienen unidas a presión, de manera que los enlaces no se ven. El tamaño

Vea en la hoja al final del libro los códigos de color de los átomos.

	Hidrógeno	Agua	Amoniaco	Metano
Fórmula molecular	H_2	H_2O	NH_3	CH_4
Fórmula estructural	H—H	H—O—H	H—N—H (con H unido al N)	H—C—H (con H arriba y abajo del C)
Modelo de esferas y barras				
Modelo espacial				

Figura 2.12 Fórmulas moleculares y estructurales, y modelos moleculares para cuatro moléculas comunes.

de las esferas es proporcional al tamaño de los átomos. El primer paso para construir un modelo molecular consiste en escribir la ***fórmula estructural***, que *muestra cómo están unidos entre sí los átomos de una molécula*. Por ejemplo, se sabe que en la molécula de agua cada uno de los dos átomos de H está unido a un átomo de O. Por tanto, la fórmula estructural del agua es H–O–H. Una línea que une dos símbolos atómicos representa un enlace químico.

Los modelos de esferas y barras muestran con claridad la distribución tridimensional de los átomos y son relativamente fáciles de construir. Sin embargo, el tamaño de las esferas no es proporcional al tamaño de los átomos. Como consecuencia, las barras por lo general exageran la distancia entre los átomos de una molécula. Los modelos espaciales son más exactos porque muestran la diferencia del tamaño de los átomos. El inconveniente es que su construcción requiere de más tiempo y no muestran bien la posición tridimensional de los átomos. En este texto se utilizarán constantemente ambos modelos.

Fórmulas empíricas

La fórmula molecular del peróxido de hidrógeno, sustancia que se utiliza como antiséptico y como agente blanqueador para fibras textiles y decolorante del cabello, es H_2O_2. Esta fórmula indica que cada molécula de peróxido de hidrógeno contiene dos átomos de hidrógeno y dos átomos de oxígeno. La proporción de átomos de hidrógeno y átomos de oxígeno en esta molécula es 2:2 o 1:1. La fórmula empírica del peróxido de hidrógeno es HO. En consecuencia, la ***fórmula empírica*** *indica cuáles elementos están presentes y la proporción mínima, en números enteros, entre sus átomos*, pero no necesariamente indica el número real de átomos en una molécula determinada. Como otro ejemplo, considere el compuesto hidrazina o hidrazina (N_2H_4), que se utiliza como combustible para cohetes. La fórmula empírica de la hidrazina es NH_2. La relación entre el nitrógeno y el hidrógeno es 1:2, tanto en la fórmula molecular (N_2H_4) como en la fórmula empírica (NH_2); sólo la fórmula molecular indica el número real de átomos de N (dos) y de H (cuatro) presentes en una molécula de hidrazina.

H_2O_2

Las fórmulas empíricas son las fórmulas químicas más *sencillas*; se escriben de manera que los subíndices de las fórmulas moleculares se reduzcan a los números enteros más pequeños que sea posible. Las fórmulas moleculares son las fórmulas *reales* de las moléculas. Una vez que se conoce la fórmula molecular, también se conoce la fórmula empírica, pero no al contrario. Entonces, ¿por qué son tan importantes las fórmulas empíricas para los químicos? Como estudiaremos en el capítulo 3, cuando los químicos analizan un compuesto desconocido, por lo general el primer paso consiste en la determinación de su fórmula empírica. Con información adicional, es posible deducir la fórmula molecular.

La palabra "empírico" significa "derivado de la experiencia". Como se abordará en el capítulo 3, las fórmulas empíricas se determinan experimentalmente.

Para muchas moléculas, la fórmula molecular y la fórmula empírica son lo mismo. Algunos ejemplos lo constituyen el agua (H_2O), el amoniaco (NH_3), el dióxido de carbono (CO_2) y el metano (CH_4).

Los ejemplos 2.2 y 2.3 se refieren a la forma de expresar las fórmulas moleculares a partir de modelos moleculares y cómo expresar fórmulas empíricas con base en fórmulas moleculares.

EJEMPLO 2.2

Escriba la fórmula molecular del metanol, disolvente orgánico y anticongelante, a partir del modelo de esferas y barras que se muestra al margen.

Metanol

Solución Analice el código de colores para los átomos (vea las páginas finales). Tiene cuatro átomos de H, un átomo de C, y un átomo de O. En consecuencia, la fórmula molecular es CH_4O. Sin embargo, la manera común de escribir la fórmula molecular del metanol es CH_3OH porque así se muestra cómo están unidos los átomos en la molécula.

Ejercicio de práctica Escriba la fórmula molecular del cloroformo, que se utiliza como disolvente y como agente para limpieza. El modelo de esferas y barras del cloroformo se muestra al margen en la página 57.

Problemas similares: 2.47, 2.48.

EJEMPLO 2.3

Escriba la fórmula empírica de las siguientes moléculas: *a*) acetileno (C_2H_2), que se utiliza en los sopletes para la soldadura; *b*) glucosa ($C_6H_{12}O_6$), sustancia conocida como azúcar sanguíneo; *c*) óxido nitroso (N_2O), compuesto gaseoso utilizado como anestésico (gas hilarante) y como propelente para cremas en aerosol.

Cloroformo

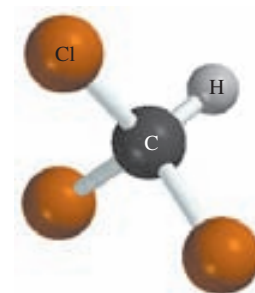
Estrategia Recuerde que para establecer la fórmula empírica, los subíndices de la fórmula molecular se deben escribir como los números enteros más pequeños que sea posible.

Solución

a) En el acetileno hay dos átomos de carbono y dos átomos de hidrógeno. Dividiendo los subíndices entre 2, se obtiene la fórmula empírica CH.

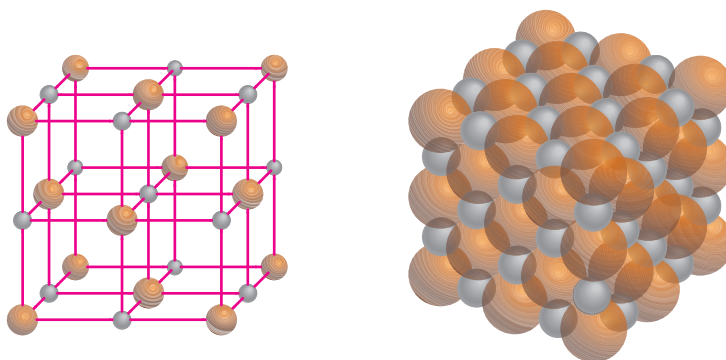
b) En la glucosa hay seis átomos de carbono, 12 átomos de hidrógeno y seis átomos de oxígeno. Al dividir los subíndices entre seis se obtiene la fórmula empírica CH_2O. Observe que al dividir los subíndices entre tres, se obtendría la fórmula $C_2H_4O_2$. Aunque la relación de átomos de carbono a hidrógeno y a oxígeno en $C_2H_4O_2$ es la misma que en $C_6H_{12}O_6$ (1:2:1), $C_2H_4O_2$ no es la fórmula más sencilla porque los subíndices no mantienen la proporción más pequeña en números enteros.

c) Debido a que los subíndices en N_2O son los números enteros más pequeños posibles, la fórmula empírica del óxido nitroso es la misma que su fórmula molecular.

Ejercicio de práctica Escriba la fórmula empírica de la cafeína ($C_8H_{10}N_4O_2$), estimulante que se encuentra en el té y el café.

Problemas similares: 2.45, 2.46.

Fórmulas de los compuestos iónicos

Las fórmulas de los compuestos iónicos por lo general son las mismas que sus fórmulas empíricas debido a que los compuestos iónicos no están formados por unidades moleculares discretas. Por ejemplo, una muestra sólida de cloruro de sodio (NaCl) consiste en el mismo número de iones Na^+ y Cl^- dispuestos en una red tridimensional (figura 2.13). En este compuesto existe una proporción de cationes y aniones de 1:1, de forma que el compuesto es eléctricamente neutro. Como puede apreciarse en la figura 2.13, en el NaCl no se encuentra un ion Na^+ asociado a un ion Cl^- en particular. De hecho, cada ion Na^+ es atraído por los seis iones Cl^- que le rodean, y viceversa. Así, NaCl es la fórmula empírica del cloruro de sodio. En otros compuestos iónicos la estructura real puede ser diferente, pero el arreglo de cationes y aniones es de tal forma que los compuestos son eléctricamente neutros. Observe que en la fórmula de un compuesto iónico no se muestra la carga del catión ni del anión.

Reacción del sodio metálico con el cloro gaseoso para formar el cloruro de sodio.

a)

b)

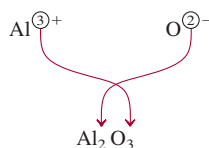
c)

Figura 2.13 *a*) Estructura del NaCl sólido. *b*) En realidad, los cationes están en contacto con los aniones. Tanto en *a*) como en *b*) las esferas más pequeñas representan iones Na^+ y las esferas más grandes, iones Cl^-. *c*) Cristales de NaCl.

Para que los compuestos iónicos sean eléctricamente neutros, la suma de las cargas de los cationes y de los aniones de una fórmula debe ser igual a cero. Si las cargas de los cationes y de los aniones son numéricamente diferentes, se aplica la siguiente regla para que la fórmula sea eléctricamente neutra: *el subíndice del catión debe ser numéricamente igual a la carga del anión, y el subíndice del anión debe ser numéricamente igual a la carga del catión.* Si las cargas son numéricamente iguales, los subíndices no serán necesarios. Esta regla se deriva del hecho de que debido a que las fórmulas de los compuestos iónicos normalmente son sus fórmulas empíricas, los subíndices siempre se deben reducir a las proporciones más pequeñas posibles. Considere los siguientes ejemplos.

Refiérase a la figura 2.11 para cargas de cationes y aniones.

- **Bromuro de potasio.** El catión potasio K^+ y el anión bromuro Br^- se combinan para formar el compuesto iónico bromuro de potasio. La suma de las cargas es +1 + (–1) = 0, de modo que no es necesario escribir subíndices. La fórmula es KBr.
- **Yoduro de zinc.** El catión zinc Zn^{2+} y el anión yoduro I^- se combinan para formar yoduro de zinc. La suma de las cargas de un ion Zn^{2+} y un ion I^- es +2 + (–1) = +1. Para que la suma de las cargas sea igual a cero se debe multiplicar por 2 la carga –1 del anión y agregar un subíndice "2" al símbolo del yodo. En consecuencia, la fórmula del yoduro de zinc es ZnI_2.
- **Óxido de aluminio.** El catión es Al^{3+} y el anión oxígeno es O^{2-}. El siguiente diagrama ayuda para la determinación de los subíndices del compuesto formado por el catión y el anión:

Observe que en cada uno de los tres ejemplos anteriores, los subíndices están en las razones más pequeñas.

La suma de las cargas es 2(+3) + 3(–2) = 0. Así, la fórmula del óxido de aluminio es Al_2O_3.

Cuando el magnesio se quema en el aire, forma óxido de magnesio y nitruro de magnesio.

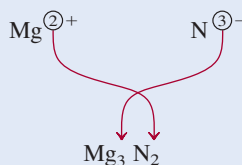
EJEMPLO 2.4

Escriba la fórmula del nitruro de magnesio, que contenga los iones Mg^{2+} y N^{3-}.

Estrategia Nuestra guía para escribir fórmulas para compuestos iónicos es la neutralidad eléctrica; es decir, la carga total en el catión debe ser igual a la carga total en el anión. Debido a que las cargas en los iones Mg^{2+} y N^{3-} no son iguales, sabemos que la fórmula no puede ser MgN. En cambio, escribimos la fórmula como Mg_xN_y, donde x y y son los subíndices que se deben determinar.

Solución Para satisfacer la neutralidad eléctrica se debe mantener la siguiente relación:

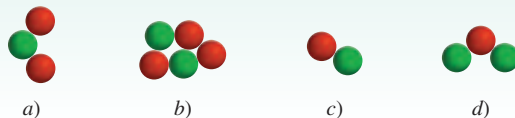
$$(+2)x + (-3)y = 0$$

Al resolver esta ecuación obtenemos $x/y = 3/2$. Si sustituimos $x = 3$ y $y = 2$, tenemos

Verificación Los subíndices se redujeron a la proporción de átomos más pequeña en números enteros debido a que la fórmula química de un compuesto iónico por lo general es su fórmula empírica.

Problemas similares 2.43, 2.44.

Ejercicio de práctica Escriba las fórmulas de los siguientes compuestos iónicos: *a*) sulfato de cromo (que contiene los iones Cr^{3+} y SO_4^{2-}) y *b*) óxido de titanio (que contiene los iones Ti^{4+} y O^{2-}).

Revisión de conceptos

Relacione cada uno de los siguientes diagramas con los siguientes compuestos iónicos: Al_2O_3, LiH, Na_2S, $Mg(NO_3)_2$. (Las esferas verdes representan los cationes y las rojas, los aniones.)

2.7 Nomenclatura de los compuestos

Cuando la química era una ciencia joven y el número de compuestos conocidos pequeño, era posible memorizar todos los nombres. Muchos nombres se derivaban de su aspecto físico, de sus propiedades, de su origen o de sus aplicaciones, por ejemplo, leche de magnesia, gas hilarante, piedra caliza, sosa cáustica, lejía, sosa para lavar y polvo de hornear.

En la actualidad el número de compuestos conocidos sobrepasa los 20 millones. Por fortuna no es necesario memorizar sus nombres. A través de los años, los químicos han diseñado un sistema claro para nombrar las sustancias químicas. Las reglas propuestas son aceptadas mundialmente, lo que facilita la comunicación entre los químicos y proporciona una forma útil para trabajar con la abrumadora variedad de sustancias. El aprendizaje de estas reglas en el momento actual proporciona un beneficio casi inmediato a medida que se avanza en el estudio de la química.

Para iniciar el estudio de la *nomenclatura* química, es decir, el nombre de los compuestos químicos, es necesario, primero, distinguir entre compuestos inorgánicos y orgánicos. Los ***compuestos orgánicos*** *contienen carbono, comúnmente combinado con elementos como hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre*. El resto de los compuestos se clasifican como ***compuestos inorgánicos***. Por conveniencia, algunos compuestos que contienen carbono, como monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), disulfuro de carbono (CS_2), compuestos que contienen el grupo cianuro (CN^-), así como los grupos carbonato (CO_3^{2-}) y bicarbonato (HCO_3^-) se consideran compuestos inorgánicos. En la sección 2.8 se presenta una breve introducción al tema de los compuestos orgánicos.

Para organizar y simplificar el estudio de la nomenclatura, los compuestos inorgánicos se dividen en cuatro categorías: compuestos iónicos, compuestos moleculares, ácidos y bases e hidratos.

Vea las primeras hojas de este libro si necesita buscar los nombres y símbolos de los elementos.

Compuestos iónicos

En la sección 2.5 aprendimos que los compuestos iónicos están formados por cationes (iones positivos) y aniones (iones negativos). Con excepción del ion amonio, NH_4^+, todos los cationes de interés se derivan de átomos metálicos. Los nombres de los cationes metálicos provienen del nombre de los elementos. Por ejemplo:

Los metales más reactivos (verde) y los no metales más reactivos (azul) se combinan para formar compuestos iónicos.

Elemento		Nombre del catión	
Na	sodio	Na^+	ion sodio (o catión sodio)
K	potasio	K^+	ion potasio (o catión potasio)
Mg	magnesio	Mg^{2+}	ion magnesio (o catión magnesio)
Al	aluminio	Al^{3+}	ion aluminio (o catión aluminio)

Muchos compuestos iónicos son ***compuestos binarios***, o *compuestos formados solamente por dos elementos*. Para los compuestos binarios, primero se nombra el anión no metálico seguido por el catión metálico. De esta manera, el NaCl es cloruro de sodio. La nomenclatura

TABLA 2.2 Nomenclatura con el sufijo "uro" para algunos aniones monoatómicos comunes según su posición en la tabla periódica

Grupo 4A	Grupo 5A	Grupo 6A	Grupo 7A
C carburo (C^{4-})*	N nitruro (N^{3-})	O óxido (O^{2-})	F fluoruro (F^-)
Si siliciuro (Si^{4-})	P fosfuro (P^{3-})	S sulfuro (S^{2-})	Cl cloruro (Cl^-)
		Se selenuro (Se^{2-})	Br bromuro (Br^-)
		Te telururo (Te^{2-})	I yoduro (I^-)

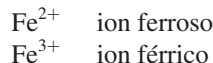
* La palabra "carburo" también se utiliza para el anión C_2^{2-}.

del anión se forma tomando la primera parte del nombre del elemento (cloro) y agregando el sufijo "uro". También son compuestos binarios el bromuro de potasio (KBr), el yoduro de zinc (ZnI_2) y el óxido de aluminio (Al_2O_3). En la tabla 2.2 se muestra la nomenclatura con el sufijo "uro" de algunos aniones monoatómicos comunes, según su posición en la tabla periódica.

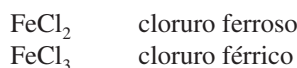
El sufijo "uro" también se utiliza para algunos grupos de aniones que contienen elementos diferentes, como el hidróxido (OH^-) y el cianuro (CN^-). Así, los compuestos LiOH y KCN se nombran hidróxido de litio y cianuro de potasio, respectivamente. Éstas, así como algunas otras sustancias iónicas, se denominan ***compuestos ternarios***, lo que significa que son *compuestos formados por tres elementos*. En la tabla 2.3 se enumeran en orden alfabético los nombres de algunos cationes y aniones comunes.

Los metales de transición son los elementos de los grupos 1B y 3B-8B (vea la figura 2.10).

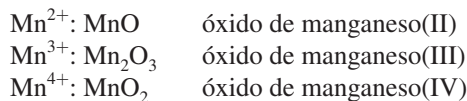
Algunos metales, en particular los *metales de transición*, pueden formar más de un tipo de catión. Considere el hierro como ejemplo. El hierro puede formar dos cationes Fe^{2+} y Fe^{3+}. El sistema antiguo de nomenclatura, que todavía tiene cierto uso, asigna el sufijo "oso" al catión con menor carga positiva, y el sufijo "ico" al catión con mayor carga positiva:

Fe^{2+} ion ferroso
Fe^{3+} ion férrico

Los nombres de los compuestos que forman estos iones hierro con el cloro serían

$FeCl_2$ cloruro ferroso
$FeCl_3$ cloruro férrico

$FeCl_2$ (izquierda) y $FeCl_3$ (derecha).

Este método para nombrar los iones presenta algunas limitaciones. La primera es que los sufijos "oso" e "ico" no proporcionan información con respecto a la carga real de los dos cationes involucrados. Así, el ion férrico es Fe^{3+}, pero el catión de cobre llamado cúprico tiene la fórmula Cu^{2+}. Además, las terminaciones "oso" e "ico" proporcionan el nombre sólo para dos cationes. Algunos elementos metálicos pueden adoptar tres o más diferentes cargas positivas en los compuestos. En consecuencia, cada vez es más común designar los diferentes cationes mediante el empleo de números romanos. Este método recibe el nombre de sistema de Stock.[13] De acuerdo con este sistema, el número romano I indica una carga positiva, II significa dos cargas positivas, y así sucesivamente. Por ejemplo, los átomos de manganeso (Mn) pueden adoptar diferentes cargas positivas:

Recuerde que los números romanos se refieren a las cargas en los cationes. metálicos.

Mn^{2+}: MnO óxido de manganeso(II)
Mn^{3+}: Mn_2O_3 óxido de manganeso(III)
Mn^{4+}: MnO_2 óxido de manganeso(IV)

Los nombres de estos compuestos se leen "óxido de manganeso dos", "óxido de manganeso tres" y "óxido de manganeso cuatro". Al emplear el sistema de Stock, el ion ferroso y el ion

[13] Alfred E. Stock (1876-1946). Químico alemán. Stock realizó la mayor parte de su investigación sobre la síntesis y caracterización de los compuestos de boro, berilio y silicio. Fue el primer científico en estudiar el peligro del envenenamiento por mercurio.

TABLA 2.3 Nombres y fórmulas de algunos cationes y aniones inorgánicos comunes

Catión	Anión
aluminio (Al^{3+})	bromuro (Br^-)
amonio (NH_4^+)	carbonato (CO_3^{2-})
bario (Ba^{2+})	cianuro (CN^-)
cadmio (Cd^{2+})	clorato (ClO_3^-)
calcio (Ca^{2+})	cloruro (Cl^-)
cesio (Cs^+)	cromato (CrO_4^{2-})
cobalto(II) o cobaltoso (Co^{2+})	dicromato ($Cr^2O_7^{2-}$)
cobre(I) o cuproso (Cu^+)	dihidrógeno fosfato ($H_2PO_4^-$)
cobre(II) o cúprico (Cu^{2+})	fluoruro (F^-)
cromo(III) o crómico (Cr^{3+})	fosfato (PO_4^{3-})
estaño(II) o estanoso (Sn^{2+})	hidrógeno carbonato o bicarbonato (HCO_3^-)
estroncio (Sr^{2+})	hidrógeno fosfato (HPO_4^{2-})
hidrógeno (H^+)	hidrógeno sulfato o bisulfato (HSO_4^-)
hierro(II) o ferroso (Fe^{2+})	hidróxido (OH^-)
hierro(III) o férrico(Fe^{3+})	hidruro (H^-)
litio (Li^+)	nitrato (NO_3^-)
magnesio (Mg^{2+})	nitrito (NO_2^-)
manganeso(II) o manganoso (Mn^{2+})	nitruro (N^{3-})
mercurio(I) o mercuroso (Hg_2^{2+})*	óxido (O^{2-})
mercurio(II) o mercúrico (Hg^{2+})	permanganato (MnO_4^-)
plata (Ag^+)	peróxido (O_2^{2-})
plomo(II) o plumboso (Pb^{2+})	sulfato (SO_4^{2-})
potasio (K^+)	sulfito (SO_3^{2-})
rubidio (Rb^+)	sulfuro (S^{2-})
sodio (Na^+)	tiocianato (SCN^-)
zinc (Zn^{2+})	yoduro (I^-)

* El mercurio(I) existe como un par, según se señala.

férrico se designan como hierro(II) y hierro(III), respectivamente; el cloruro ferroso se denominará cloruro de hierro(II), en tanto que el cloruro férrico será cloruro de hierro(III). Según la práctica moderna, en este libro se utilizará el sistema de Stock para nombrar los compuestos.

Los ejemplos 2.5 y 2.6 ilustran cómo nombrar los compuestos iónicos y escribir sus fórmulas, con base en la información de la figura 2.11 así como en las tablas 2.2 y 2.3.

EJEMPLO 2.5

Nombre los siguientes compuestos: *a*) $Cu(NO_3)_2$, *b*) KH_2PO_4 y *c*) NH_4ClO_3.

Estrategia Observe que los compuestos en *a*) y *b*) contienen átomos tanto metálicos como no metálicos, así que esperamos que sean compuestos iónicos. No existen átomos metálicos en *c*) pero existe un grupo amonio, el cual tiene una carga positiva. Así, NH_4ClO_3 también es un compuesto iónico. Nuestra referencia para los nombres de los cationes y aniones es la tabla

(*continúa*)

2.3. Recuerde que si un átomo metálico puede formar cationes de diferentes cargas (vea la figura 2.11), es necesario emplear el sistema de Stock.

Solución

a) Debido a que el ion nitrato (NO_3^-) tiene una carga negativa, el ion cobre debe tener dos cargas positivas. Debido a que el cobre forma los iones Cu^+ y Cu^{2+}, necesitamos utilizar el sistema Stock y denominar al compuesto nitrato de cobre(II).

b) El catión es K^+ y el anión es $H_2PO_4^-$ (dihidrógeno fosfato). Debido a que el potasio sólo forma un tipo de ion (K^+), no es necesario escribir potasio(I) en el nombre. El compuesto es dihidrógeno fosfato de potasio.

c) El catión es NH_4^+ (ion amonio) y el anión es ClO_3^-. El compuesto es clorato de amonio.

Problemas similares: 2.57*b*), *e*), *f*).

Ejercicio de práctica Nombre los siguientes compuestos: *a*) PbO y *b*) Li_2SO_3.

EJEMPLO 2.6

Escriba las fórmulas químicas de los siguientes compuestos: *a*) nitrito de mercurio(I), *b*) sulfuro de cesio y *c*) fosfato de calcio.

Estrategia En la tabla 2.3 encontramos las fórmulas de cationes y aniones. Recuerde que los números romanos en el sistema de Stock proporcionan información útil acerca de las cargas del catión.

Solución

Observe que los subíndices de este compuesto iónico no se reducen a su mínima proporción, ya que el ion Hg(I) se encuentra en forma de par o dímero.

a) El número romano muestra que el ion mercurio tiene una carga +1. Sin embargo, el ion mercurio(I) es diatómico (es decir, Hg_2^{2+}) y el ion nitrito es NO_2^-. Por tanto, la fórmula es $Hg_2(NO_2)_2$.

b) Cada ion sulfuro tiene dos cargas negativas y cada ion cesio tiene una carga positiva (el cesio está en el grupo 1A, como el sodio). En consecuencia, la fórmula es Cs_2S.

c) Cada ion calcio (Ca^{2+}) tiene dos cargas positivas, y cada ion fosfato (PO_4^{3-}) tiene tres cargas negativas. Para que la suma de las cargas sea igual a cero, debemos ajustar el número de cationes y aniones:

$$3(+2) + 2(-3) = 0$$

Así, la fórmula es $Ca_3(PO_4)_2$.

Problemas similares: 2.59*a*), *b*), *d*), *h*), *i*).

Ejercicio de práctica Escriba las fórmulas de los siguientes compuestos iónicos: *a*) sulfato de rubidio, *b*) hidruro de bario.

Compuestos moleculares

A diferencia de los compuestos iónicos, los compuestos moleculares están formados por unidades moleculares discretas. Por lo general están formados por elementos no metálicos (vea la figura 2.10). Muchos compuestos moleculares son compuestos binarios. La nomenclatura de los compuestos moleculares binarios se hace de manera similar a la de los compuestos iónicos binarios. Se nombra primero el segundo elemento de la fórmula, a cuya raíz se adiciona el sufijo -uro y después se nombra el primer elemento. Algunos ejemplos son:

HCl	cloruro de hidrógeno
HBr	bromuro de hidrógeno
SiC	carburo de silicio

Es muy común que un par de elementos forme diferentes compuestos. En estos casos se evita la confusión en la nomenclatura de los compuestos mediante el uso de prefijos griegos que denotan el número de átomos de cada uno de los elementos presentes (vea la tabla 2.4). Analice los siguientes ejemplos:

CO	monóxido de carbono
CO_2	dióxido de carbono
SO_2	dióxido de azufre
SO_3	trióxido de azufre
NO_2	dióxido de nitrógeno
N_2O_4	tetróxido de dinitrógeno

Las siguientes pautas son útiles para nombrar compuestos con prefijos:

- El prefijo "mono-" puede omitirse para el primer elemento de la fórmula. Por ejemplo, PCl_3 se nombra tricloruro de fósforo y no tricloruro de monofósforo. Así, la ausencia de un prefijo para el primero de los elementos de la fórmula generalmente significa que sólo hay un átomo de ese elemento en la molécula.
- Para el caso de los óxidos, en algunas ocasiones se omite la terminación "a" del prefijo. Por ejemplo, N_2O_4 se denomina tetróxido de dinitrógeno y no tetraóxido de dinitrógeno.

TABLA 2.4

Prefijos griegos utilizados en la nomenclatura de compuestos moleculares

Prefijo	Significado
mono-	1
di-	2
tri-	3
tetra-	4
penta-	5
hexa-	6
hepta-	7
octa-	8
nona-	9
deca-	10

La excepción para el uso de prefijos griegos es el caso de compuestos moleculares que contienen hidrógeno. Tradicionalmente, muchos de estos compuestos se llaman por sus nombres comunes no sistemáticos, o bien mediante nombres que no indican el número de átomos de H presentes:

B_2H_6	diborano
CH_4	metano
SiH_4	silano
NH_3	amoniaco
PH_3	fosfina
H_2O	agua
H_2S	sulfuro de hidrógeno

Los compuestos binarios que contienen carbono e hidrógeno son compuestos orgánicos; no siguen las mismas convenciones de nomenclatura. Estudiaremos la nomenclatura de los compuestos orgánicos en el capítulo 24.

Observe que el orden en que se escriben los elementos en las fórmulas es irregular para los compuestos que contienen hidrógeno. En el agua y el sulfuro de hidrógeno, se escribe primero el H, en tanto que en los otros compuestos aparece al final.

En general es muy sencillo escribir las fórmulas de los compuestos moleculares. Así, el nombre trifluoruro de arsénico indica que hay un átomo de As y tres átomos de F en cada molécula y que la fórmula molecular es AsF_3. Observe que el orden de aparición de los elementos en la fórmula es el mismo que su nombre.

EJEMPLO 2.7

Nombre los siguientes compuestos moleculares: *a*) $SiCl_4$ y *b*) P_4O_{10}.

Estrategia Para los prefijos se hace referencia a la tabla 2.4. En *a*) hay sólo un átomo de Si, así que no utilizamos el prefijo "mono".

Solución *a*) Debido a que hay cuatro átomos de cloro presentes, el compuesto es tetracloruro de silicio.

b) Hay cuatro átomos de fósforo y diez átomos de oxígeno presentes, de manera que el compuesto es decóxido de tetrafósforo. Observe que se omite la "a" del prefijo "deca".

Ejercicio de práctica Nombre los siguientes compuestos moleculares: *a*) NF_3 y *b*) Cl_2O_7.

Problemas similares: 2.57*c*), *i*), *j*).

EJEMPLO 2.8

Escriba las fórmulas químicas para los siguientes compuestos moleculares: *a*) disulfuro de carbono y *b*) hexabromuro de disilicio.

Estrategia Aquí necesitamos convertir los prefijos en números de átomos (vea la tabla 2.4). Debido a que no existe prefijo para el carbono en *a*), esto significa que sólo hay un átomo de carbono presente.

Solución *a*) Dado que hay un átomo de carbono y dos átomos de azufre presentes, la fórmula es CS_2.

b) Hay dos átomos de silicio y seis átomos de bromo presentes, por lo que la fórmula es Si_2Br_6.

Problemas similares: 2.59*g*), *j*).

Ejercicio de práctica Escriba las fórmulas químicas para los siguientes compuestos moleculares: *a*) tetrafluoruro de azufre, *b*) pentóxido de dinitrógeno.

En la figura 2.14 se resumen los pasos para la nomenclatura de los compuestos iónicos y de los compuestos moleculares binarios.

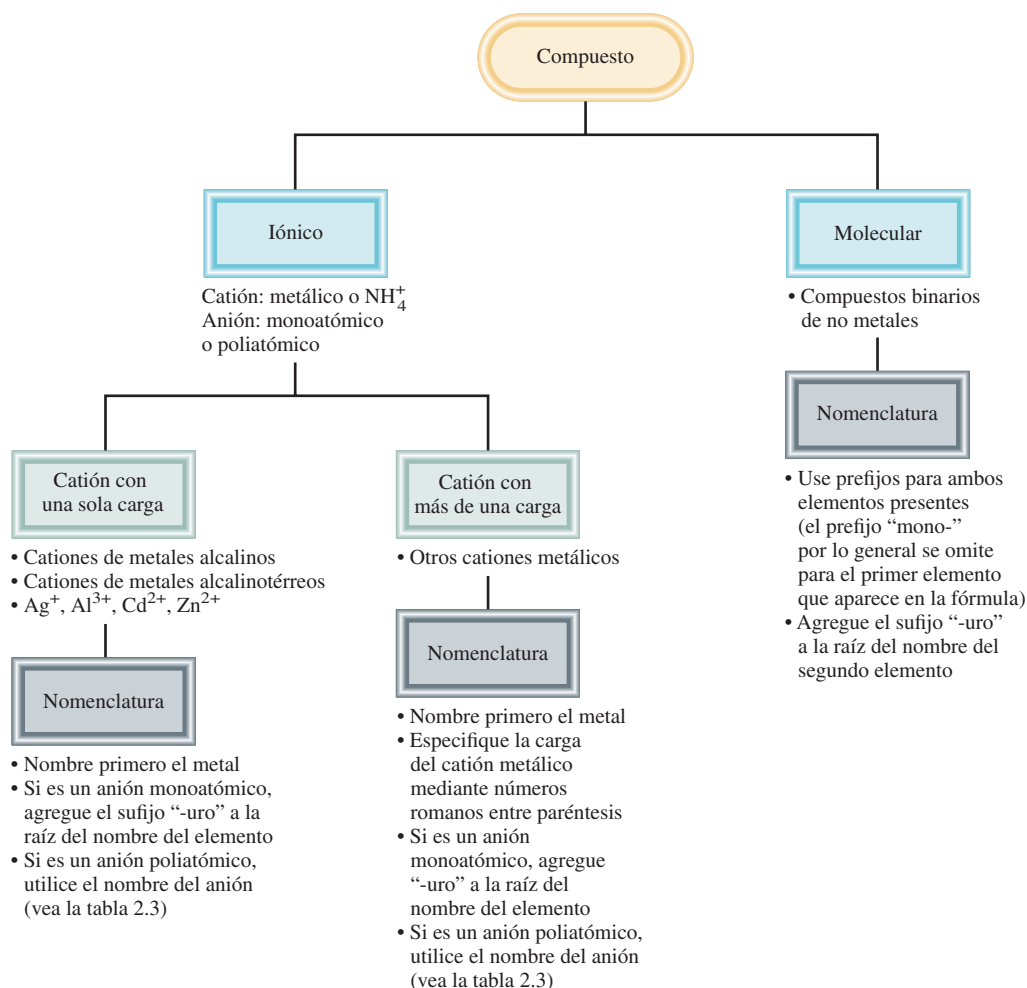



Figura 2.14 Pasos para la nomenclatura de compuestos iónicos y de compuestos moleculares binarios.

Ácidos y bases

Nomenclatura de ácidos

Un ***ácido*** se describe como *una sustancia que libera iones hidrógeno (H^+) cuando se disuelve en agua.* (H^+ es equivalente a un protón, y con frecuencia se nombra de esa forma.) Las fórmulas de los ácidos contienen uno o más átomos de hidrógeno, así como un grupo aniónico. Los aniones cuyo nombre termina en "uro" forman ácidos cuyo nombre termina en "hídrico", como se muestra en la tabla 2.5. En algunos casos se pueden asignar dos nombres diferentes a la misma fórmula química.

HCl	cloruro de hidrógeno
HCl	ácido clorhídrico

Cuando se disuelve en agua, la molécula de HCl se convierte en los iones H^+ y Cl^-. El ion H^+ se asocia a una o más moléculas de agua, y por lo general se representa como H_3O^+.

El nombre asignado al compuesto depende de su estado físico. En estado gaseoso o en estado líquido puro, HCl es un compuesto molecular que recibe el nombre de cloruro de hidrógeno. Cuando se encuentra disuelto en agua, sus moléculas se separan en los iones H^+ y Cl^-; en esta forma, la sustancia se llama ácido clorhídrico.

Los ***oxiácidos*** son ácidos que *contienen hidrógeno, oxígeno y otro elemento (el elemento central)*. Las fórmulas de los oxiácidos por lo general se escriben con el H en primer lugar, seguido por el elemento central y al final el O. Usamos los siguientes cinco ácidos comunes como referencia en la nomenclatura de oxiácidos:

H_2CO_3	ácido carbónico
$HClO_3$	ácido clórico
HNO_3	ácido nítrico
H_3PO_4	ácido fosfórico
H_2SO_4	ácido sulfúrico

HNO_3

H_2CO_3

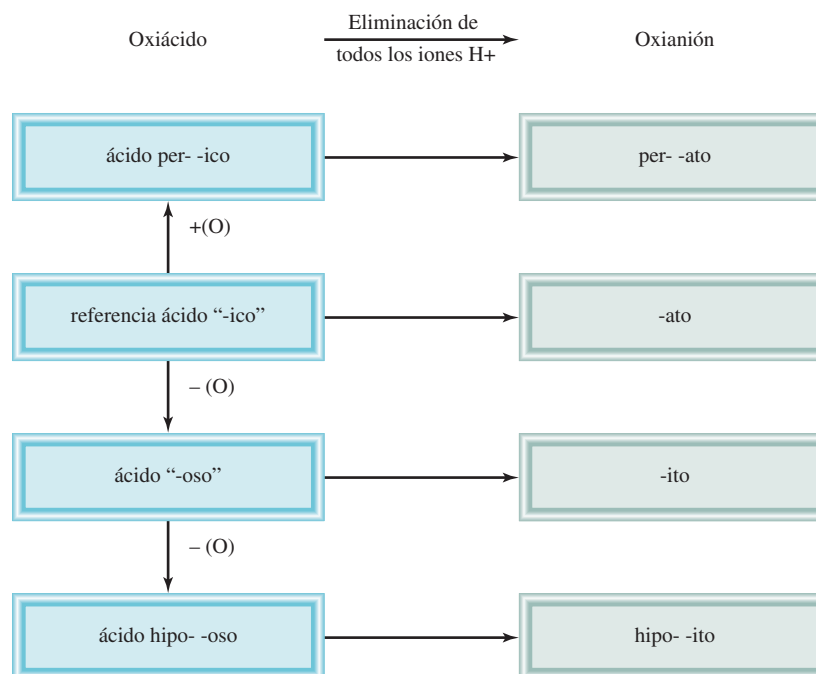
Con frecuencia dos o más oxiácidos tienen el mismo átomo central pero diferente número de átomos de O. En relación con los oxiácidos cuyos nombres terminan en "-ico", se utilizan las siguientes reglas para nombrar estos compuestos:

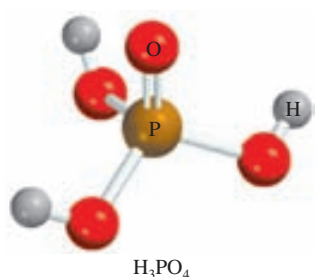
1. Al agregar un átomo de O al ácido "-ico", el ácido se llamará ácido "pér...ico". Así, la adición de un átomo de O a $HClO_3$ cambia el nombre de ácido clórico a ácido perclórico, $HClO_4$.
2. Al quitar un átomo de O al ácido "-ico", el ácido se llama ácido "-oso". Así, el ácido nítrico, HNO_3, se transforma en ácido nitroso, HNO_2.
3. Al quitar dos átomos de O del ácido "-ico", el ácido se llama ácido "hipo...oso". Así, cuando $HBrO_3$ se convierte en HBrO, el ácido se llama ácido hipobromoso.

TABLA 2.5 Algunos ácidos sencillos

Anión	Ácido correspondiente
F^- (fluoruro)	HF (ácido fluorhídrico)
Cl^- (cloruro)	HCl (ácido clorhídrico)
Br^- (bromuro)	HBr (ácido bromhídrico)
I^- (yoduro)	HI (ácido yodhídrico)
CN^- (cianuro)	HCN (ácido cianhídrico)
S^{2-} (sulfuro)	H_2S (ácido sulfhídrico)

Observe que todos estos ácidos se presentan como compuestos moleculares en la fase gaseosa.

Figura 2.15 Nomenclatura de oxiácidos y oxianiones.

Las reglas para nombrar los ***oxianiones***, que son los *aniones de los oxiácidos*, son las siguientes:

1. Cuando se quitan todos los iones H del ácido "-ico", el nombre del anión termina en "-ato". Por ejemplo, el anión CO_3^{2-}, derivado de H_2CO_3, se llama carbonato.
2. Cuando se quitan todos los iones H del ácido "-oso", el nombre del anión termina en "-ito". Así, el anión ClO_2^-, derivado de $HClO_2$, se llama clorito.
3. Los nombres de los aniones a los cuales se han quitado uno o más iones hidrógeno, pero no todos, deben indicar el número de iones H presentes. Por ejemplo, considere los aniones derivados del ácido fosfórico:

H_3PO_4	ácido fosfórico
$H_2PO_4^-$	dihidrógeno fosfato
HPO_4^{2-}	hidrógeno fosfato
PO_4^{3-}	fosfato

H_3PO_4

Observe que por lo general se omite el prefijo "mono-" cuando sólo hay un H en el anión. La figura 2.15 resume la nomenclatura de los oxiácidos y de los oxianiones, y en la tabla 2.6 se presentan los nombres de los oxiácidos y los oxianiones que contienen cloro.

TABLA 2.6 Nombres de oxiácidos y oxianiones que contienen cloro

Ácido	Anión
$HClO_4$ (ácido perclórico)	ClO_4^- (perclorato)
$HClO_3$ (ácido clórico)	ClO_3^- (clorato)
$HClO_2$ (ácido cloroso)	ClO_2^- (clorito)
$HClO$ (ácido hipocloroso)	ClO^- (hipoclorito)

En el ejemplo 2.9 se muestra la nomenclatura de un oxiácido y un oxianión.

EJEMPLO 2.9

Nombre el siguiente oxiácido y oxianión: *a*) H_3PO_3, *b*) IO_4^-.

Estrategia Para la nomenclatura del ácido en *a*), primero identificamos el ácido de referencia, cuyo nombre termina con "ico", como se muestra en la figura 2.15. En *b*) necesitamos convertir el anión al ácido del que se deriva mostrado en la tabla 2.6.

Solución *a*) Empezamos con el ácido de referencia, el ácido fosfórico (H_3PO_4). Como el H_3PO_3 tiene un átomo de O menos, se llama ácido fosforoso.

b) El ácido del que se deriva es HIO_4 Debido a que el ácido tiene un átomo de O más que el ácido de referencia, ácido yódico (HIO_3), se llama ácido peryódico. En consecuencia, el anión derivado del HIO_4 se llama peryodato.

Ejercicio de práctica Nombre el siguiente oxiácido y el oxianión: *a*) HBrO, *b*) HSO_4^-.

Problema similar: 2.58 *f*).

Nomenclatura de bases

Una ***base*** se describe como *una sustancia que libera iones hidróxido (OH^-) cuando está disuelta en agua*. Algunos ejemplos son:

NaOH	hidróxido de sodio
KOH	hidróxido de potasio
$Ba(OH)_2$	hidróxido de bario

El amoniaco (NH_3) es un compuesto molecular en estado gaseoso o en estado líquido puro; también se clasifica como base común. A primera vista podría parecer una excepción a la definición de una base. Pero debe hacerse notar que lo que se requiere para que una sustancia se clasifique como base es que *libere* iones hidróxido cuando está disuelta en agua, y no es necesario que contenga iones hidróxido en su estructura. De hecho, cuando el amoniaco se disuelve en agua, el NH_3 reacciona parcialmente con ella para formar iones NH_4^+ y OH^-. Por esta razón se clasifica como base.

Hidratos

Los ***hidratos*** son *compuestos que tienen un número específico de moléculas de agua unidas a ellos*. Por ejemplo, en su estado normal, cada unidad de sulfato de cobre(II) tiene cinco moléculas de agua asociadas a él. El nombre sistemático para este compuesto es sulfato de cobre(II) pentahidratado, y su fórmula se escribe como $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Las moléculas de agua se pueden eliminar por calentamiento. Cuando esto ocurre, el compuesto resultante es $CuSO_4$, que suele llamarse sulfato de cobre(II) *anhidro*; la palabra "anhidro" significa que el compuesto ya no tiene moléculas de agua unidas a él (figura 2.16). Algunos otros hidratos son:

$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	cloruro de bario dihidratado
$LiCl \cdot H_2O$	cloruro de litio monohidratado
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	sulfato de magnesio heptahidratado
$Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	nitrato de estroncio tetrahidratado

Figura 2.16 El $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (izquierda) es de color azul; el $CuSO_4$ (derecha) es de color blanco.

TABLA 2.7 Nombres comunes y sistemáticos de algunos compuestos

Fórmula	Nombre común	Nombre sistemático
H_2O	Agua	Monóxido de dihidrógeno
NH_3	Amoniaco	Nitruro de trihidrógeno
CO_2	Hielo seco	Dióxido de carbono sólido
NaCl	Sal de mesa	Cloruro de sodio
N_2O	Gas hilarante	Monóxido de dinitrógeno
$CaCO_3$	Mármol, greda, piedra caliza	Carbonato de calcio
CaO	Cal viva	Óxido de calcio
$Ca(OH)_2$	Cal apagada	Hidróxido de calcio
$NaHCO_3$	Polvo para hornear	Hidrógeno carbonato de sodio
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	Sosa para lavar	Carbonato de sodio decahidratado
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	Sal de Epsom	Sulfato de magnesio heptahidratado
$Mg(OH)_2$	Leche de magnesia	Hidróxido de magnesio
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Yeso	Sulfato de calcio dihidratado

Compuestos inorgánicos comunes

Algunos compuestos se conocen más por sus nombres comunes que por sus nombres químicos sistemáticos. En la tabla 2.7 se muestran algunos ejemplos.

2.8 Introducción a los compuestos orgánicos

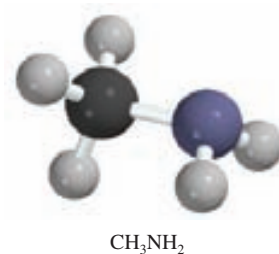
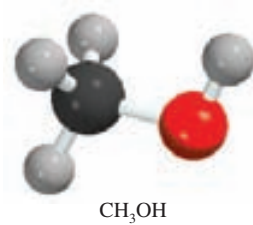
Los *hidrocarburos* constituyen el tipo más sencillo de compuestos orgánicos; contienen sólo átomos de carbono e hidrógeno. Los hidrocarburos se utilizan como combustibles para la calefacción doméstica e industrial, para generar electricidad y suministrar energía a motores de combustión, y como materia prima para la industria química. Una clase de hidrocarburos se denominan *alcanos*. La tabla 2.8 muestra los nombres, fórmulas y modelos moleculares para los primeros diez alcanos de *cadena lineal*, es decir, cadenas que no tienen ramificaciones. Observe que todos los nombres tienen la terminación *–ano*. A partir del compuesto de fórmula C_5H_{12}, se utilizan los prefijos griegos de la tabla 2.4 para indicar el número de átomos de carbono presentes.

La química de los compuestos orgánicos está determinada en gran parte por los *grupos funcionales*, los cuales constan de uno o varios átomos enlazados en forma específica. Por

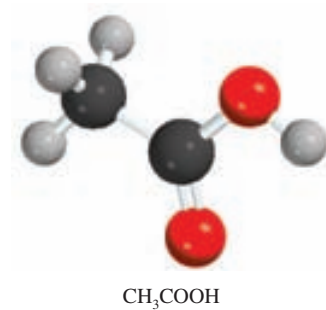
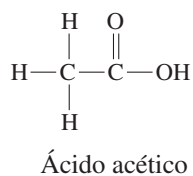
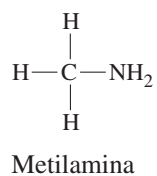
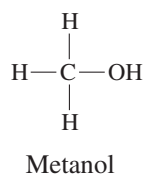
TABLA 2.8 Los primeros diez alcanos de cadena lineal

Nombre	Fórmula	Modelo molecular
Metano	CH_4	
Etano	C_2H_6	
Propano	C_3H_8	
Butano	C_4H_{10}	
Pentano	C_5H_{12}	
Hexano	C_6H_{14}	
Heptano	C_7H_{16}	
Octano	C_8H_{18}	
Nonano	C_9H_{20}	
Decano	$C_{10}H_{22}$	

CH_3OH

CH_3NH_2

ejemplo, cuando un grupo hidroxilo (—OH), un grupo amino (—NH_2) y un grupo carboxilo (—COOH) reemplazan a un átomo de H en el metano, se generan las siguientes moléculas:

Metanol   Metilamina   Ácido acético

CH_3COOH

Las propiedades químicas de estas moléculas se pueden predecir con base en la reactividad de los grupos funcionales. Aunque no se estudiará la nomenclatura de las principales clases de compuestos orgánicos y sus propiedades en términos de los grupos funcionales sino hasta el capítulo 24, utilizaremos con frecuencia ciertos compuestos orgánicos como ejemplos para ilustrar los enlaces químicos, las reacciones ácido-base y otras propiedades a lo largo del libro.

Ecuaciones básicas

Número de masa = número de protones + número de neutrones
= número atómico + número de neutrones (2.1)

Resumen de conceptos

1. La química moderna empezó con la teoría atómica de Dalton, que establece que toda la materia está compuesta por partículas pequeñas e indivisibles llamadas átomos; que todos los átomos del mismo elemento son idénticos; que los compuestos contienen átomos de diferentes elementos combinados en proporción de números enteros, y que los átomos no se crean ni se destruyen durante las reacciones químicas (ley de la conservación de la masa).
2. Los átomos de los elementos que constituyen un compuesto en particular siempre se combinan en la misma proporción en masa (ley de las proporciones definidas). Cuando dos elementos se combinan para formar más de un compuesto, la masa del elemento que se combina con una cantidad fija de masa del otro elemento siempre es una relación de números enteros pequeños (ley de las proporciones múltiples).
3. Un átomo está constituido por un núcleo central muy denso, que contiene protones y neutrones, y por electrones que se mueven alrededor del núcleo a una distancia relativamente grande.
4. Los protones están cargados positivamente, los neutrones no tienen carga y los electrones están cargados negativamente. Los protones y neutrones tienen casi la misma masa, que es alrededor de 1 840 veces mayor que la masa de un electrón.
5. El número atómico de un elemento es el número de protones presentes en el núcleo de un átomo de ese elemento; determina su identidad. El número de masa es la suma del número de protones y de neutrones presentes en el núcleo.
6. Los isótopos son átomos de un mismo elemento, con el mismo número de protones pero diferente número de neutrones.
7. En las fórmulas químicas se combinan los símbolos de los elementos que las forman, utilizando como subíndices números enteros para indicar el tipo y número de átomos contenidos en la unidad más pequeña de un compuesto.
8. La fórmula molecular indica el número y tipo específico de átomos combinados en cada molécula de un compuesto. La fórmula empírica muestra la relación más sencilla de los átomos que forman una molécula.
9. Los compuestos químicos pueden ser compuestos moleculares (en los que la unidad más pequeña son moléculas individuales discretas) o bien compuestos iónicos, constituidos por cationes y aniones.
10. Los nombres de muchos compuestos inorgánicos se deducen a partir de algunas reglas sencillas. Las fórmulas se pueden escribir a partir de los nombres de los compuestos.
11. Los compuestos orgánicos contienen carbono y elementos como hidrógeno, oxígeno y nitrógeno. Los hidrocarburos son el tipo más sencillo de compuestos orgánicos.

Términos básicos

Preguntas y problemas

Estructura del átomo

Preguntas de repaso

2.1 Defina los siguientes términos: *a*) partícula α, *b*) partícula β, *c*) rayo γ, *d*) rayos X.

2.2 Nombre los tipos de radiación que se conocen, que emiten los elementos radiactivos.

2.3 Compare las propiedades de las siguientes partículas: partículas α, rayos catódicos, protones, neutrones y electrones.

2.4 ¿Cuál es el significado del término “partícula elemental”?

2.5 Describa la contribución de cada uno de los siguientes científicos al conocimiento actual de la estructura atómica: J. J. Thomson, R. A. Millikan, Ernest Rutherford y James Chadwick.

2.6 Describa el experimento en el que se basó la idea de que el núcleo ocupa una fracción muy pequeña del volumen total del átomo.

Problemas

2.7 El diámetro de un átomo de helio es alrededor de 1×10^2 pm. Suponga que se pudieran alinear los átomos de helio de forma que tuvieran contacto unos con otros. Aproximadamente, ¿cuántos átomos se necesitarían para cubrir una longitud de 1 cm?

2.8 En términos generales, el radio de un átomo es aproximadamente 10 000 veces mayor que su núcleo. Si un átomo pudiera amplificarse de manera que el radio de su núcleo midiera 2.0 cm, casi el tamaño de una canica, ¿cuál sería el radio del átomo en millas? (1 mi = 1 609 m).

Número atómico, número de masa e isótopos

Preguntas de repaso

2.9 Con el isótopo de helio-4 defina número atómico y número de masa. ¿Por qué el conocimiento del número atómico permite deducir el número de electrones presentes en un átomo?

2.10 ¿Por qué todos los átomos de un elemento tienen el mismo número atómico, a pesar de que pueden tener diferentes números de masa?

2.11 ¿Cómo se llaman los átomos del mismo elemento pero con diferentes números de masa?

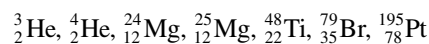
2.12 Explique el significado de cada uno de los términos en el símbolo ${}^{A}_{Z}X$.

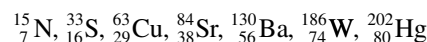
Problemas

2.13 ¿Cuál es el número de masa de un átomo de hierro que tiene 28 neutrones?

2.14 Calcule el número de neutrones de ${}^{239}Pu$.

2.15 Para cada una de las siguientes especies, determine el número de protones y el número de neutrones en el núcleo:

$${}^{3}_{2}He,\ {}^{4}_{2}He,\ {}^{24}_{12}Mg,\ {}^{25}_{12}Mg,\ {}^{48}_{22}Ti,\ {}^{79}_{35}Br,\ {}^{195}_{78}Pt$$

2.16 Indique el número de protones, neutrones y electrones en cada una de las siguientes especies:

$${}^{15}_{7}N,\ {}^{33}_{16}S,\ {}^{63}_{29}Cu,\ {}^{84}_{38}Sr,\ {}^{130}_{56}Ba,\ {}^{186}_{74}W,\ {}^{202}_{80}Hg$$

2.17 Escriba el símbolo adecuado para cada uno de los siguientes isótopos: *a*) $Z = 11$, $A = 23$; *b*) $Z = 28$, $A = 64$.

2.18 Escriba el símbolo adecuado para cada uno de los siguientes isótopos: *a*) $Z = 74, A = 186$; *b*) $Z = 80, A = 201$.

La tabla periódica

Preguntas de repaso

2.19 ¿Qué es la tabla periódica y cuál es su importancia en el estudio de la química?

2.20 Mencione dos diferencias entre un metal y un no metal.

2.21 Escriba los nombres y símbolos de cuatro elementos de cada una de las siguientes categorías: *a*) no metal, *b*) metal y *c*) metaloide.

2.22 Defina con dos ejemplos los siguientes términos: *a*) metales alcalinos, *b*) metales alcalinotérreos, *c*) halógenos, *d*) gases nobles.

Problemas

2.23 Los elementos cuyos nombres tienen la terminación *io*, generalmente son metales; por ejemplo, el sodio. Identifique un no metal cuyo nombre también termine con *io*.

2.24 Describa los cambios en las propiedades (de metales a no metales o bien de no metales a metales) según se analiza: *a*) un grupo periódico hacia abajo y *b*) a lo largo de la tabla periódica (horizontalmente).

2.25 Con la ayuda de un manual de propiedades químicas y físicas (pregunte a su profesor por un manual) encuentre: *a*) dos metales menos densos que el agua, *b*) dos metales más densos que el mercurio, *c*) el elemento sólido metálico más denso que se conoce, *d*) el elemento sólido no metálico, conocido, con mayor densidad.

2.26 Agrupe los siguientes elementos por pares, según sus propiedades químicas semejantes: K, F, P, Na, Cl y N.

Moléculas y iones

Preguntas de repaso

2.27 ¿Cuál es la diferencia entre un átomo y una molécula?

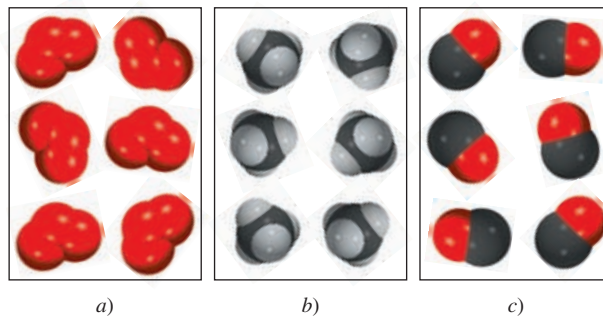
2.28 ¿Qué son alótropos? Dé un ejemplo. ¿Cuál es la diferencia entre alótropos e isótopos?

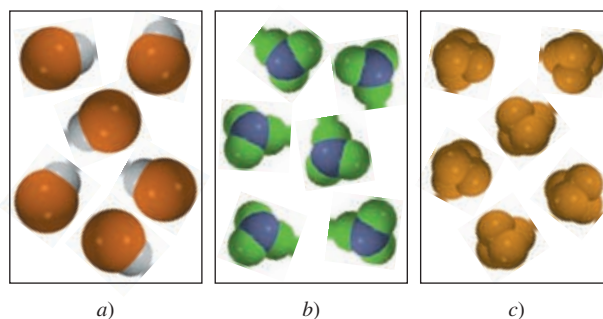
2.29 Describa los dos tipos de modelos moleculares de empleo común.

2.30 Proporcione un ejemplo para: *a*) un catión monoatómico, *b*) un anión monoatómico, *c*) un catión poliatómico, *d*) un anión poliatómico.

Problemas

2.31 ¿Cuál de los siguientes diagramas representa moléculas diatómicas, moléculas poliatómicas, moléculas que no son compuestos, moléculas que son compuestos, o una forma elemental de la sustancia?

a) *b*) *c*)

2.32 ¿Cuál de los siguientes diagramas representa moléculas diatómicas, moléculas poliatómicas, moléculas que no son compuestos, moléculas que son compuestos, o una forma elemental de la sustancia?

a) *b*) *c*)

2.33 Identifique como elementos o compuestos: NH_3, N_2, S_8, NO, CO, CO_2, H_2, SO_2.

2.34 Dé dos ejemplos para cada uno de los siguientes incisos: *a*) una molécula diatómica que contenga átomos del mismo elemento, *b*) una molécula diatómica que contenga átomos de diferentes elementos, *c*) una molécula poliatómica que contenga átomos del mismo elemento, *d*) una molécula poliatómica que contenga átomos de diferentes elementos.

2.35 Indique el número de protones y electrones de cada uno de los siguientes iones comunes: Na^+, Ca^{2+}, Al^{3+}, Fe^{2+}, I^-, F^-, S^{2-}, O^{2-} y N^{3-}.

2.36 Indique el número de protones y electrones de cada uno de los siguientes iones comunes: K^+, Mg^{2+}, Fe^{3+}, Br^-, Mn^{2+}, C^{4-}, Cu^{2+}.

Fórmulas químicas

Preguntas de repaso

2.37 ¿Qué representa una fórmula química? ¿Cuál es la proporción de los átomos en las siguientes fórmulas moleculares? *a*) NO, *b*) NCl_3, *c*) N_2O_4, *d*) P_4O_6.

2.38 Defina fórmula molecular y fórmula empírica. ¿Cuáles son las semejanzas y diferencias entre las fórmulas empírica y molecular de un compuesto?

2.39 Proporcione un ejemplo de un caso en el cual dos moléculas tengan diferente fórmula molecular pero igual fórmula empírica.

2.40 ¿Qué significa P_4? ¿Cuál es la diferencia con 4P?

2.41 ¿Qué es un compuesto iónico? ¿Cómo se mantiene la neutralidad eléctrica en un compuesto iónico?

2.42 Explique por qué las fórmulas químicas de los compuestos iónicos por lo general son iguales que sus fórmulas empíricas.

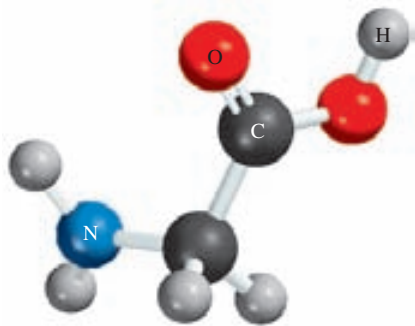
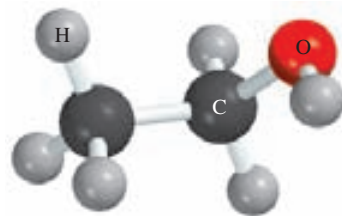
Problemas

2.43 Escriba las fórmulas de los siguientes compuestos iónicos: *a*) óxido de sodio, *b*) sulfuro de hierro (que contenga el ion Fe^{2+}), *c*) sulfato de cobalto (que contenga los iones Co^{3+} y SO_4^{2-}, y fluoruro de bario. (*Sugerencia*: Vea la figura 2.11.)

2.44 Escriba las fórmulas de los siguientes compuestos iónicos: *a*) bromuro de cobre (que contenga el ion Cu^+), *b*) óxido de manganeso (que contenga el ion Mn^{3+}), *c*) yoduro de mercurio (que contenga el ion Hg_2^{2+}) y *d*) fosfato de magnesio (que contenga el ion PO_4^{3-}). (*Sugerencia*: Vea la figura 2.11.)

2.45 ¿Cuál es la fórmula empírica de cada uno de los siguientes compuestos? *a*) C_2N_2, *b*) C_6H_6, *c*) C_9H_{20}, *d*) P_4O_{10}, *e*) B_2H_6.

2.46 ¿Cuál es la fórmula empírica de cada uno de los siguientes compuestos? *a*) Al_2Br_6, *b*) $Na_2S_2O_4$, *c*) N_2O_5, *d*) $K_2Cr_2O_7$.

2.47 Indique la fórmula molecular de la glicina, un aminoácido presente en las proteínas. El código de los colores es: negro (carbono), azul (nitrógeno), rojo (oxígeno) y gris (hidrógeno).

2.48 Indique la fórmula molecular del etanol. El código de los colores es: negro (carbono), rojo (oxígeno) y gris (hidrógeno).

2.49 ¿Cuáles de los siguientes compuestos son iónicos? ¿Cuáles serán moleculares? $SiCl_4$, LiF, $BaCl_2$, B_2H_6, KCl, C_2H_4.

2.50 ¿Cuáles de los siguientes compuestos son iónicos? ¿Cuáles serán moleculares? CH_4, NaBr, BaF_2, CCl_4, ICl, CsCl, NF_3.

Nomenclatura de compuestos inorgánicos

Preguntas de repaso

2.51 ¿Cuál es la diferencia entre compuestos inorgánicos y compuestos orgánicos?

2.52 ¿Cuáles son las cuatro principales categorías de los compuestos inorgánicos?

2.53 Dé un ejemplo de un compuesto binario y un ejemplo de un compuesto ternario.

2.54 ¿Cuál es el sistema de Stock? ¿Qué ventajas tiene sobre el sistema antiguo para nombrar los cationes?

2.55 Explique por qué la fórmula HCl puede representar dos diferentes sistemas químicos.

2.56 Defina los siguientes términos: ácidos, bases, oxiácidos, oxianiones e hidratos.

Problemas

2.57 Nombre los siguientes compuestos: *a*) Na_2CrO_4, *b*) K_2HPO_4, *c*) HBr (gaseoso), *d*) HBr (acuoso), *e*) Li_2CO_3, *f*) $K_2Cr_2O_7$, *g*) NH_4NO_2, *h*) PF_3, *i*) PF_5, *j*) P_4O_6, *k*) CdI_2, *l*) $SrSO_4$, *m*) $Al(OH)_3$, *n*) $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$.

2.58 Nombre los siguientes compuestos: *a*) KClO, *b*) Ag_2CO_3, *c*) $FeCl_2$, *d*) $KMnO_4$, *e*) $CsClO_3$, *f*) HIO, *g*) FeO, *h*) Fe_2O_3, *i*) $TiCl_4$, *j*) NaH, *k*) Li_3N, *l*) Na_2O, *m*) Na_2O_2, *n*) $FeCl_3 \cdot 6H_2O$.

2.59 Escriba las fórmulas de los siguientes compuestos: *a*) nitrito de rubidio, *b*) sulfuro de potasio, *c*) hidrógeno sulfuro de sodio, *d*) fosfato de magnesio, *e*) hidrógeno fosfato de calcio, *f*) dihidrógeno fosfato de potasio, *g*) heptafluoruro de yodo, *h*) sulfato de amonio, *i*) perclorato de plata, *j*) tricloruro de boro.

2.60 Escriba las fórmulas de los siguientes compuestos: *a*) cianuro de cobre(I), *b*) clorito de estroncio, *c*) ácido perbrómico, *d*) ácido yodhídrico, *e*) fosfato de disodio y amonio, *f*) carbonato de plomo(II), *g*) fluoruro de estaño(II), *h*) decasulfuro de tetrafósforo, *i*) óxido de mercurio(II), *j*) yoduro de mercurio(I), *k*) hexafluoruro de selenio.

Problemas adicionales

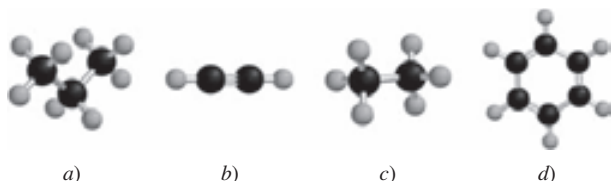
2.61 Se encontró que una muestra de un compuesto de uranio pierde masa en forma gradual. Explique qué le está sucediendo a dicha muestra.

2.62 ¿En cuál de los siguientes pares son más parecidas las dos especies en cuanto a propiedades químicas? Explique. *a*) $^{1}_{1}H$ y $^{1}_{1}H^{+}$, *b*) $^{14}_{7}N$ y $^{14}_{7}N^{3-}$, *c*) $^{12}_{6}C$ y $^{13}_{6}C$.

2.63 Un isótopo de un elemento metálico tiene un número de masa de 65 y tiene 35 neutrones en su núcleo. El catión derivado de dicho isótopo tiene 28 electrones. Escriba el símbolo de este catión.

2.64 Un isótopo de un elemento no metálico tiene un número de masa de 127 y tiene 74 neutrones en su núcleo. El anión derivado de dicho isótopo tiene 54 electrones. Escriba el símbolo de este anión.

2.65 Determine las fórmulas moleculares y empíricas de los compuestos siguientes. (Las esferas negras son carbonos y las grises hidrógeno.)

a) *b*) *c*) *d*)

2.66 ¿Qué resulta erróneo o ambiguo en el enunciado “cuatro moléculas de NaCl”?

2.67 Se conocen los siguientes sulfuros de fósforo: P_4S_3, P_4S_7 y P_4S_{10}. ¿Estos compuestos obedecen la ley de las proporciones múltiples?

2.68 ¿Cuáles de las siguientes especies son elementos, cuáles son moléculas pero no compuestos, cuáles son compuestos pero no moléculas, y cuáles son compuestos y moléculas? *a*) SO_2, *b*) S_8, *c*) Cs, *d*) N_2O_5, *e*) O, *f*) O_2, *g*) O_3, *h*) CH_4, *i*) KBr, *j*) S, *k*) P_4, *l*) LiF.

2.69 En la siguiente tabla se indica el número de electrones, protones y neutrones de los átomos o iones de algunos elementos. Conteste lo siguiente: *a*) ¿Cuáles de las especies son neutras? *b*) ¿Cuáles están cargadas negativamente? *c*) ¿Cuáles tienen carga positiva? *d*) ¿Cuáles son los símbolos convencionales de todas las especies?

Átomo o ion del elemento	**A**	**B**	**C**	**D**	**E**	**F**	**G**
Número de electrones	5	10	18	28	36	5	9
Número de protones	5	7	19	30	35	5	9
Número de neutrones	5	7	20	36	46	6	10

2.70 Identifique los elementos representados por los siguientes símbolos y dé el número de protones y neutrones en cada caso: *a*) $^{20}_{10}X$, *b*) $^{63}_{29}X$, *c*) $^{107}_{47}X$, *d*) $^{182}_{74}X$, *e*) $^{203}_{84}X$, *f*) $^{234}_{94}X$.

2.71 Explique por qué los aniones son siempre más grandes que los átomos de donde se derivan, mientras que los cationes son siempre más pequeños que los átomos de los cuales se derivan. (*Sugerencia:* Considere la atracción electrostática entre protones y electrones.)

2.72 *a*) Describa el experimento de Rutherford y cómo se desprendió de él la estructura del átomo. ¿Cómo pudo estimar el número de protones en un núcleo a partir de la dispersión de las partículas α? *b*) Considere el átomo ^{23}Na. Dado que el radio y la masa del núcleo son 3.04×10^{-15} m y 3.82×10^{-23} g, respectivamente, calcule la densidad del núcleo en g/cm^3. El radio de un átomo ^{23}Na es 186 pm. Calcule la densidad del espacio ocupado por los electrones en el átomo de sodio. ¿Sus resultados apoyan el modelo atómico de Rutherford? [El volumen de una esfera de radio r es $(4/3)\pi r^3$.]

2.73 ¿Qué resulta erróneo con respecto al nombre (entre paréntesis) de cada uno de los siguientes compuestos: *a*) $BaCl_2$ (dicloruro de bario), *b*) Fe_2O_3 [óxido de hierro(II)], *c*) $CsNO_2$ (nitrato de cesio), *d*) $Mg(HCO_3)_2$ [bicarbonato de magnesio(II)]?

2.74 ¿Qué resulta erróneo con respecto a la fórmula química de los siguientes compuestos: *a*)$(NH_3)_2CO_3$ (carbonato de amonio), *b*) CaOH (hidróxido de calcio), *c*) $CdSO_3$ (sulfuro de cadmio), *d*) $ZnCrO_4$ (dicromato de zinc)?

2.75 Complete los espacios en blanco de la siguiente tabla:

Símbolo		$^{54}_{26}Fe^{2+}$			
Protones	5			79	86
Neutrones	6		16	117	136
Electrones	5		18	79	
Carga neta			−3		0

2.76 *a*) ¿Cuáles elementos forman más fácilmente compuestos iónicos? *b*) ¿Cuáles elementos metálicos es más probable que formen cationes con diferentes cargas?

2.77 Escriba la fórmula del ion más común que se deriva de cada una de las siguientes especies: *a*) Li, *b*) S, *c*) I, *d*) N, *e*) Al, *f*) Cs, *g*) Mg.

2.78 ¿Cuál de los siguientes símbolos proporciona mayor información del átomo: ^{23}Na o $_{11}Na$? Explique.

2.79 Escriba las fórmulas químicas y los nombres de los ácidos que forman los elementos del grupo 7A. Haga lo mismo para los elementos de los grupos 3A, 4A, 5A y 6A.

2.80 De los 117 elementos que se conocen sólo dos son líquidos a temperatura ambiente (25°C). ¿Cuáles son? (*Sugerencia:* Uno de ellos es un metal muy conocido y el otro es un elemento del grupo 7A.)

2.81 Considere los gases nobles (los elementos del grupo 8A): $^{4}_{2}He$, $^{20}_{10}Ne$, $^{40}_{18}Ar$, $^{84}_{36}Kr$ y $^{132}_{54}Xe$, *a*) determine el número de protones y neutrones en el núcleo de cada átomo, y *b*) determine la proporción entre neutrones y protones en el núcleo de cada átomo. Describa si se observa alguna ten-

dencia general en relación con los cambios en esta proporción según aumenta el número atómico.

2.82 Elabore una lista de los elementos que existen como gases a temperatura ambiente. (*Sugerencia:* La mayoría de estos elementos se localizan en los grupos 5A, 6A, 7A y 8A.)

2.83 Los metales del grupo 1B: Cu, Ag y Au, reciben el nombre de metales de acuñar. ¿Cuáles de sus propiedades químicas explican su elección para la acuñación de monedas y para la fabricación de joyas?

2.84 Los elementos del grupo 8A de la tabla periódica reciben el nombre de gases nobles. Sugiera un significado para la palabra "noble" al referirse a estos gases.

2.85 La fórmula del óxido de calcio es CaO. ¿Cuáles son las fórmulas del óxido de magnesio y del óxido de estroncio?

2.86 Un mineral común del bario es la barita, o sulfato de bario ($BaSO_4$). Debido a que los elementos de un mismo grupo presentan propiedades químicas semejantes se esperaría encontrar algo de sulfato de radio ($RaSO_4$) mezclado con la barita, ya que el radio es el último elemento del grupo 2A. Sin embargo, la única fuente de compuestos de radio en la naturaleza se encuentra en los minerales de uranio. ¿Por qué?

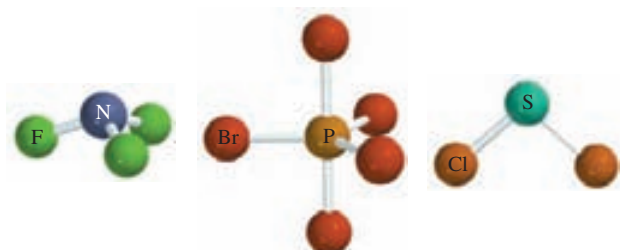
2.87 Elabore una lista con cinco elementos para cada uno de los siguientes casos: *a*) sus nombres se derivan de nombres de lugares, *b*) sus nombres se derivan de nombres de personas, *c*) sus nombres se derivan de los colores. (*Sugerencia:* Vea el apéndice 1.)

2.88 Diga cuál es el único país que debe su nombre a un elemento. (*Sugerencia*: Es un país de América del Sur.)

2.89 El flúor reacciona con hidrógeno (H) y con deuterio (D) para formar fluoruro de hidrógeno (HF) y fluoruro de deuterio (DF), en donde el deuterio (^2_1H) es un isótopo del hidrógeno. ¿Determinada cantidad de flúor reaccionaría con diferentes masas de los dos isótopos del hidrógeno? ¿Esto representa una violación a la ley de las proporciones definidas? Explique.

2.90 Prediga la fórmula y el nombre del compuesto binario que se forma entre los siguientes elementos: *a*) Na e H, *b*) B y O, *c*) Na y S, *d*) Al y F, *e*) F y O, *f*) Sr y Cl.

2.91 Identifique cada uno de los siguientes elementos: *a*) un halógeno cuyo anión contiene 36 electrones, *b*) un gas noble radiactivo que contiene 86 protones, *c*) un elemento del grupo 6A cuyo anión contiene 36 electrones, *d*) un catión de un metal alcalino que contiene 36 electrones, *e*) un catión del grupo 4A que contiene 80 electrones.

2.92 Escriba las fórmulas moleculares y los nombres de los siguientes compuestos:

2.93 Muestre la ubicación de: *a*) los metales alcalinos, *b*) metales alcalinotérreos, *c*) halógenos, y *d*) gases nobles en el siguiente esquema de tabla periódica. También dibuje las líneas divisorias entre metales y metaloides, y entre metaloides y no metales.

1A 2A 3A 4A 5A 6A 7A 8A

2.94 Llene los espacios en blanco de la siguiente tabla.

Catión	Anión	Fórmula	Nombre
			Bicarbonato de magnesio
		$SrCl_2$	
Fe^{3+}	NO_2^-		
			Clorato de manganeso(II)
		$SnBr_4$	
Co^{2+}	PO_4^{3-}		
Hg_2^{2+}	I^-		
		Cu_2CO_3	
			Nitruro de litio
Al^{3+}	S^{2-}		

2.95 Algunos compuestos se conocen más por sus nombres comunes que por sus nombres químicos sistemáticos. Dé las fórmulas químicas de las siguientes sustancias: *a*) hielo seco, *b*) sal de mesa, *c*) gas hilarante, *d*) mármol (greda, piedra caliza), *e*) cal viva, *f*) cal apagada, *g*) polvo para hornear, *h*) sosa para lavar, *i*) yeso, *j*) leche de magnesia.

Problemas especiales

2.96 En la página 43 se señaló que la masa y la energía son aspectos alternos de una sola entidad denominada *masa-energía*. La relación entre estas dos cantidades físicas está representada por la famosa ecuación de Einstein, $E = mc^2$, donde E es energía, m es masa y c es la rapidez de la luz. En un experimento de combustión, se encontró que 12.096 g de moléculas de hidrógeno combinadas con 96.000 g de moléculas de oxígeno forman agua y liberan 1.715×10^3 kJ de calor. Calcule el cambio de masa correspondiente en este proceso e indique si la ley de la conservación de la masa se aplica para procesos químicos ordinarios. (*Sugerencia:* La ecuación de Einstein se puede utilizar para calcular el cambio en la masa como resultado del cambio en la energía. 1 J = 1 kg m^2/s^2 y $c = 3.00 \times 10^8$ m/s.)

2.97 Dibuje todas las fórmulas estructurales posibles para los siguientes hidrocarburos: CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10} y C_5H_{12}.

2.98 *a*) Suponiendo que los núcleos son esféricos, muestre que su radio r es proporcional a la raíz cúbica del número de masa (A). *b*) En general, el radio de un núcleo está dado por $r = r_0A^{1/3}$, donde r_0 es una constante de proporcionalidad dada por 1.2×10^{-15}. Calcule el volumen del núcleo ^7_3Li. *c*) Si el radio de un átomo de Li es 152 pm, calcule la fracción del volumen atómico que ocupa el núcleo. ¿Su resultado apoya el modelo atómico de Rutherford?

2.99 Dibuje dos fórmulas estructurales diferentes con base en la fórmula molecular C_2H_6O. ¿Se puede obtener más de un compuesto con la misma fórmula molecular basada en la teoría atómica de Dalton?

2.100 El etano y el acetileno son dos hidrocarburos gaseosos. Los análisis químicos señalan que en una muestra de etano, 2.65 g de carbono se combinan con 0.665 g de hidrógeno, y en una muestra de acetileno, 4.56 g de carbono se combinan con 0.383 g de hidrógeno. *a*) ¿Estos resultados están de acuerdo con la ley de las proporciones múltiples? *b*) Escriba fórmulas moleculares lógicas para dichos compuestos.

2.101 Un cubo de platino (Pt) tiene un borde con una longitud de 1.0 cm. *a*) Calcule el número de átomos de Pt en el cubo. *b*) Los átomos tienen forma esférica. Por tanto, los átomos de Pt en el cubo no podrán llenar todo el espacio disponible. Si sólo 74% del espacio al interior del cubo está ocupado por átomos de Pt, calcule el radio en picométros de un átomo de Pt. La densidad del Pt es 21.45 g/cm^3 y la masa de un solo átomo de Pt es 3.240×10^{-22} g. [El volumen de una esfera de radio r es $(4/3)\pi r^3$].

2.102 Un ion monoatómico tiene una carga de +2. El núcleo del átomo del que se deriva tiene un número de masa de 55. Si el número de neutrones en el núcleo es 1.2 veces el número de protones, ¿cuál será el nombre y símbolo del elemento?

2.103 En el siguiente crucigrama 2 × 2, cada letra debe ser correcta en cuatro formas: en el recuadro mismo, horizontal, vertical y diagonal. Cuando se solucione el problema, los cuatro espacios inferiores contendrán los símbolos superpuestos de 10 elementos. Utilice letras mayúsculas en cada recuadro. Sólo hay una solución correcta.*

1	2
3	4

Horizontal

1-2: Símbolo de dos letras de un metal utilizado en tiempos antiguos

3-4: Símbolo de dos letras de un metal que entra en combustión con el aire y se encuentra en el grupo 5A

Vertical

1-3: Símbolo de dos letras para un metaloide

2-4: Símbolo de dos letras para un metal del que se componen las monedas estadounidenses

Recuadros individuales

1: Un no metal colorido

2: Un no metal gaseoso incoloro

3: Un elemento que colorea de verde los fuegos artificiales

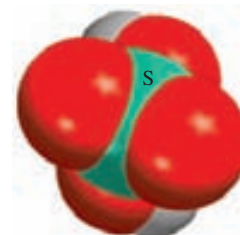
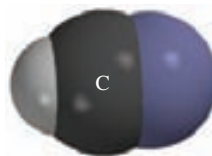
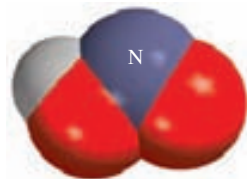
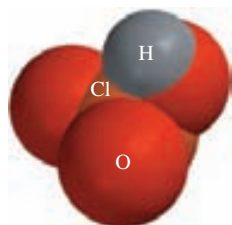
4: Un elemento que tiene usos medicinales

Diagonal

1-4: Símbolo de dos letras de un elemento que se utiliza en la electrónica

2-3: Símbolo de dos letras para un metal utilizado con el Zr en la fabricación de alambres para imanes de superconducción

* Reproducido con la autorización de S. J. Cyvin de University of Trondheim (Noruega). Este crucigrama apareció en *Chemical & Engineering News*, el 14 de diciembre de 1987 (p. 86) y en *Chem Matters*, octubre de 1988.

2.104 Dé el nombre de los siguientes ácidos:

Respuestas a los ejercicios de práctica

2.1 29 protones, 34 neutrones y 29 electrones. **2.2** $CHCl_3$. **2.3** $C_4H_5N_2O$. **2.4** *a*) $Cr_2(SO_4)_3$, *b*) TiO_2. **2.5** *a*) Óxido de plomo(II), *b*) sulfito de litio. **2.6** *a*) Rb_2SO_4, *b*) BaH_2. **2.7** *a*) Trifluoruro de nitrógeno, *b*) heptóxido de dicloro. **2.8** *a*) SF_4, *b*) N_2O_5. **2.9** *a*) Ácido hipobromoso, *b*) ion hidrógeno sulfato.

Relaciones de masa en las reacciones químicas

Azufre en combustión con el oxígeno para formar dióxido de azufre. Los modelos muestran moléculas de azufre elemental (S_8), de oxígeno y de dióxido de azufre. Cada año, alrededor de 50 millones de toneladas de SO_2 se liberan a la atmósfera.

3

Sumario

Avance del capítulo

- Iniciaremos este capítulo con el estudio de la masa de un átomo, la cual está basada en la escala del isótopo de carbono-12. A un átomo del isótopo de carbono-12 se le asigna una masa de exactamente 12 unidades de masa atómica (uma). A fin de trabajar con la escala de gramos, más conveniente, se utiliza la masa molar. La masa molar del carbono-12 tiene una masa de exactamente 12 gramos y contiene el número de Avogadro (6.022×10^{23}) de átomos. Las masas moleculares de otros elementos también se expresan en gramos y contienen el mismo número de átomos. (3.1 y 3.2)
- El análisis de la masa atómica se relaciona con la masa molecular, la cual es la suma de las masas de los átomos presentes. Aprenderemos que la forma más directa de determinar la masa atómica y molecular es mediante el uso de un espectrómetro de masas. (3.3 y 3.4)
- Para continuar con el estudio de las moléculas y compuestos iónicos, aprenderemos a calcular la composición porcentual de estas especies a partir de sus fórmulas químicas. (3.5)
- Estudiaremos cómo se determinan, mediante experimentación, la fórmula empírica y molecular de un compuesto. (3.6)
- Después aprenderemos a escribir una ecuación química para describir el resultado de una reacción química. Una ecuación química se debe balancear de manera que se pueda tener el mismo número y clase de átomos para los reactivos, las materias primas, y los productos, las sustancias formadas al final de la reacción. (3.7)
- Con base en el conocimiento adquirido de las ecuaciones químicas, continuaremos con el estudio de las relaciones de masa de las reacciones químicas. Una ecuación química permite el uso del método del mol para predecir la cantidad de producto(s) formado(s), una vez conocida la cantidad de reactivo(s) utilizado(s). Observaremos que el rendimiento de una reacción depende de la cantidad del reactivo limitante (el reactivo que se consume primero) presente. (3.8 y 3.9)
- Aprenderemos que el rendimiento real de una reacción es casi siempre menor que el pronosticado a partir de la ecuación, conocido como rendimiento teórico, debido a diversas complicaciones. (3.10)

En este capítulo estudiaremos las masas de los átomos y de las moléculas y lo que les ocurre cuando se realizan cambios químicos. El análisis se basará en la ley de la conservación de la masa.

3.1 Masa atómica

En este capítulo utilizaremos lo aprendido acerca de la estructura y las fórmulas químicas para estudiar las relaciones de masa de los átomos y las moléculas. Estas relaciones ayudarán a su vez a explicar la composición de los compuestos y la manera como se efectúan los cambios de composición.

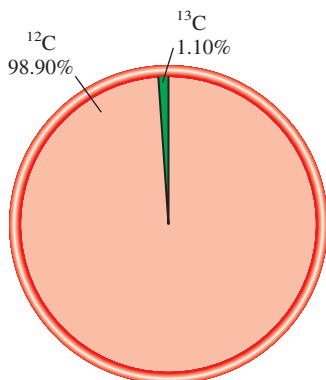
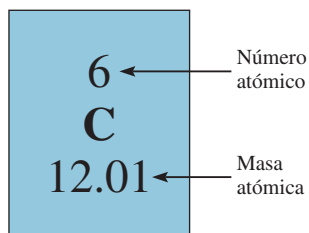
En la sección 3.4 se describe un método para determinar la masa atómica.

La masa de un átomo depende del número que contiene de electrones, protones y neutrones. El conocimiento de la masa de un átomo es importante para el trabajo en el laboratorio. Sin embargo, los átomos son partículas extremadamente pequeñas, ¡incluso la partícula más pequeña de polvo que puede apreciarse a simple vista contiene 1×10^{16} átomos! Obviamente no es posible pesar un solo átomo, pero existen métodos experimentales para determinar su masa en relación con la de otro. El primer paso consiste en asignar un valor a la masa de un átomo de un elemento determinado para utilizarlo como referencia.

La unidad de masa atómica también recibe el nombre de un dalton.

Por acuerdo internacional, la ***masa atómica*** (algunas veces conocida como peso atómico) es *la masa de un átomo, en unidades de masa atómica* (*uma*). Una ***unidad de masa atómica*** se define como *una masa exactamente igual a un doceavo de la masa de un átomo de carbono-12*. El carbono-12 es el isótopo del carbono que tiene seis protones y seis neutrones. Al fijar la masa del carbono-12 como 12 uma, se tiene al átomo que se utiliza como referencia para medir la masa atómica de los demás elementos. Por ejemplo, ciertos experimentos han demostrado que, en promedio, un átomo de hidrógeno tiene sólo 8.400% de la masa del átomo de carbono-12. De modo que si la masa de un átomo de carbono-12 es exactamente de 12 uma, la masa atómica del hidrógeno debe ser de 0.084×12.00 uma, es decir, 1.008 uma. Con cálculos semejantes se demuestra que la masa atómica del oxígeno es de 16.00 uma y que la del hierro es de 55.85 uma. Aunque no se conoce la masa promedio de un átomo de hierro, se sabe que es alrededor de 56 veces mayor que la masa de un átomo de hidrógeno.

Masa atómica promedio

Cuando usted busca la masa atómica del carbono en una tabla periódica, como la que aparece en la cubierta interior de este libro, encontrará que su valor no es de 12.00 uma, sino de 12.01 uma. La razón de esta diferencia es que la mayor parte de los elementos de origen natural (incluido el carbono) tienen más de un isótopo. Esto significa que al medir la masa atómica de un elemento, por lo general se debe establecer la masa *promedio* de la mezcla natural de los isótopos. Por ejemplo, la abundancia natural del carbono-12 y del carbono-13 es de 98.90% y 1.10%, respectivamente. Se ha determinado que la masa atómica del carbono-13 es de 13.00335 uma. Así, la masa atómica promedio del carbono se calcula como sigue:

Abundancias naturales de los isótopos C-12 y C-13.

$$\begin{aligned}\text{masa atómica promedio}&\\ \text{del carbono natural} &= (0.9890)(12.00000 \text{ uma}) + (0.0110)(13.00335 \text{ uma})\\ &= 12.01 \text{ uma}\end{aligned}$$

Observe que en cálculos que incluyen porcentajes es necesario convertir los porcentajes a fracciones. Por ejemplo, 98.90% se transforma en 98.90/100 o 0.9890. Debido a que en el carbono natural hay muchos más átomos de carbono-12 que de carbono-13, la masa atómica promedio se acerca más a 12 uma que a 13 uma.

Es importante entender que cuando se dice que la masa atómica del carbono es de 12.01 uma, se hace referencia a un valor *promedio*. Si los átomos de carbono se pudieran examinar en forma individual, se encontrarían átomos con masa atómica de 12.00000 o bien de 13.00335 uma, pero ninguno de 12.01 uma. El siguiente ejemplo muestra la forma en que se calcula la masa atómica promedio de un elemento.

EJEMPLO 3.1

El cobre, un metal conocido desde épocas remotas, se utiliza en cables eléctricos y en monedas, entre otras cosas. Las masas atómicas de sus dos isótopos estables, $^{63}_{29}Cu$ (69.09%) y $^{65}_{29}Cu$ (30.91%) son 62.93 uma y 64.9278 uma, respectivamente. Calcule la masa atómica promedio del cobre. Los porcentajes entre paréntesis indican sus abundancias relativas.

Cobre.

Estrategia Cada isótopo contribuye a la masa atómica del cobre de acuerdo con su abundancia natural. Si se multiplica la masa de un isótopo por su abundancia fraccional (no porcentual), se obtiene la contribución a la masa atómica promedio de ese isótopo en particular.

Solución El primer paso consiste en convertir los porcentajes en fracciones. Así, 69.09% se convierte en 69.09/100 o 0.6909 y 30.91% en 30.91/100 o 0.3091. Una vez que se ha encontrado la contribución de cada isótopo a la masa atómica promedio, se suman todas las contribuciones y se obtiene la masa atómica promedio:

$$(0.6909)(62.93 \text{ uma}) + (0.3091)(64.9278 \text{ uma}) = 63.55 \text{ uma}$$

Verificación La masa atómica promedio debe ubicarse entre dos masas isotópicas; por tanto, la respuesta es lógica. Obsérvese que debido a que hay más isótopos de $^{63}_{29}Cu$ que de $^{65}_{29}Cu$, la masa atómica promedio está más cercana a 62.93 uma que a 64.9278 uma.

Ejercicio de práctica Las masas atómicas de los dos isótopos estables de boro, $^{10}_{5}B$ (19.78%) y $^{11}_{5}B$ (80.22%), son 10.0129 uma y 11.0093 uma, respectivamente. Calcule la masa atómica promedio del boro.

Problemas similares: 3.5, 3.6.

Las masas atómicas de muchos elementos se han determinado con exactitud con cinco o seis cifras significativas. Sin embargo, para los propósitos de este libro, utilizaremos masas atómicas con cuatro cifras significativas (vea la tabla de masas atómicas en la cubierta interior de este libro). Con fines de simplicidad, omitiremos la palabra "promedio" cuando abordemos el tema de las masas atómicas de los elementos.

Revisión de conceptos

Explique el hecho de que las masas atómicas de algunos de los elementos como el flúor, listado en la tabla periódica, no tengan un valor promedio como la del carbono. [*Sugerencia:* La masa atómica de un elemento se basa en la masa promedio de sus isótopos estables (no radiactivos).]

3.2 Número de Avogadro y masa molar de un elemento

Las unidades de masa atómica constituyen una escala relativa de las masas de los elementos. Pero debido a que los átomos tienen masas tan pequeñas, no es posible diseñar una balanza para pesarlos mediante unidades calibradas de masa atómica. En cualquier situación real, se manejan muestras macroscópicas que contienen una enorme cantidad de átomos. Por consiguiente, conviene tener una unidad especial para referirse a una gran cantidad de átomos. Esta idea no es nueva; por ejemplo, el par (2 objetos), la docena (12 objetos) y la gruesa (144 objetos) son unidades de uso común. Los químicos miden a los átomos y a las moléculas en moles.

En el SI, el ***mol*** *es la cantidad de una sustancia que contiene tantas entidades elementales (átomos, moléculas u otras partículas) como átomos hay exactamente en 12 g (o 0.012 kg) del isótopo de carbono-12.* El número real de átomos en 12 g de carbono-12 se determina

El adjetivo que se forma a partir del sustantivo mol es "molar".

Figura 3.1 Un mol de varios elementos comunes. Carbono (polvo negro de carbón), azufre (polvo amarillo), hierro (clavos), alambres de cobre y mercurio (metal líquido brillante).

experimentalmente. Este número se denomina ***número de Avogadro (N_A)***, en honor del científico italiano Amedeo Avogadro.[1] El valor comúnmente aceptado es

$$N_A = 6.0221415 \times 10^{23}$$

Por lo general, este número se redondea a 6.022×10^{23}. Así, igual que una docena de naranjas contiene 12 naranjas, 1 mol de átomos de hidrógeno contiene 6.022×10^{23} átomos de H. En la figura 3.1 se muestra 1 mol de varios elementos comunes.

La extensión del número de Avogadro es difícil de imaginar. Por ejemplo, si se distribuyeran 6.022×10^{23} naranjas sobre la superficie de la Tierra, ¡se produciría una capa de 9 millas hacia el espacio! Debido a que los átomos (y moléculas) son tan diminutos, es necesario un número inmenso para estudiarlos en cantidades manejables.

En los cálculos, las unidades de masa molar son g/mol o kg/mol.

Hemos visto que 1 mol de átomos de carbono-12 tiene una masa exactamente de 12 g y contiene 6.022×10^{23} átomos. Esta cantidad de carbono-12 es su ***masa molar*** ($\mathcal{M}$) y se define como *la masa (en gramos o kilogramos) de 1 mol de unidades* (como átomos o moléculas) de una sustancia. Observe que la masa molar del carbono-12 (en gramos) es numéricamente igual a su masa atómica expresada en uma. De igual forma, la masa atómica del sodio (Na) es de 22.99 uma y su masa molar es de 22.99 g; la masa atómica del fósforo es de 30.97 uma y su masa molar es de 30.97 g, y así sucesivamente. Si conocemos la masa atómica de un elemento, también conocemos su masa molar.

Las masas molares de los elementos se muestran en la cubierta interior del frente del libro.

Una vez que sabemos la masa molar y el número de Avogadro, es posible calcular la masa, en gramos, de un solo átomo de carbono-12. Por ejemplo, sabemos que la masa molar del carbono-12 es de 12.00 g y que hay 6.022×10^{23} átomos de carbono-12 en 1 mol de sustancia; por tanto, la masa de un átomo de carbono-12 está dada por

$$\frac{12.00 \text{ g de átomos de carbono-12}}{6.022 \times 10^{23} \text{ átomos de carbono-12}} = 1.993 \times 10^{-23} \text{ g}$$

[1] Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro di Quaregua e di Cerreto (1776-1856). Físico y matemático italiano. Practicó la abogacía durante muchos años antes de que se interesara en la ciencia. En vida, su trabajo más famoso, que ahora se conoce como la ley de Avogadro (vea capítulo 5), no fue reconocido, aunque durante la última etapa del siglo XIX se convirtió en la base para determinar las masas atómicas.

Figura 3.2 Relaciones entre la masa (m en gramos) de un elemento y el número de moles del elemento (n) y entre el número de moles de un elemento y el número de átomos (N) de un elemento. $\mathcal{M}$ es la masa molar (g/mol) del elemento y N_A es el número de Avogadro.

Podemos utilizar el resultado anterior para determinar la relación entre las unidades de masa atómica y los gramos. Debido a que la masa de todo átomo de carbono-12 es exactamente 12 uma, el número de unidades de masa atómica equivalente a 1 gramo es

$$\frac{\text{uma}}{\text{gramo}} = \frac{12 \text{ uma}}{\cancel{1 \text{ átomo de carbono-12}}} \times \frac{\cancel{1 \text{ átomo de carbono-12}}}{1.993 \times 10^{-23} \text{ g}}$$
$$= 6.022 \times 10^{23} \text{ uma/g}$$

Por tanto,

$$1 \text{ g} = 6.022 \times 10^{23} \text{ uma}$$

y

$$1 \text{ uma} = 1.661 \times 10^{-24} \text{ g}$$

Este ejemplo demuestra que el número de Avogadro se puede utilizar para convertir unidades de masa atómica a masa en gramos y viceversa.

Los conceptos de número de Avogadro y masa molar permiten efectuar conversiones entre masa y moles de átomos y entre moles y número de átomos (figura 3.2). En estos cálculos se emplearán los siguientes factores de conversión:

$$\frac{1 \text{ mol de X}}{\text{masa molar de X}} \quad \text{y} \quad \frac{1 \text{ mol de X}}{6.022 \times 10^{23} \text{ átomos X}}$$

donde X representa el símbolo del elemento. Mediante los factores de conversión adecuados podremos convertir una cantidad en otra, como lo señalan los ejemplos 3.2 a 3.4.

Después de alguna práctica, usted puede usar las ecuaciones en la figura 3.2 en los cálculos: $n = m/\mathcal{M}$ y $N = nN_A$.

EJEMPLO 3.2

El helio (He) es un gas valioso utilizado en la industria, en investigaciones en las que se requiere baja temperatura, en los tanques para buceo profundo y para inflar globos. ¿Cuántos moles de átomos de He hay en 6.46 g de He?

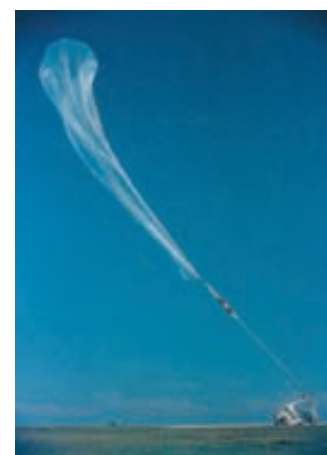
Estrategia Tenemos la información de los gramos de helio y requerimos saber cuántos moles de helio hay. ¿Qué factor de conversión necesitamos para convertir los gramos en moles? Determine el factor de conversión apropiado de manera que cancele los gramos y pueda obtener los moles para su respuesta.

Solución El factor de conversión necesario para convertir gramos en moles es la masa molar. En la tabla periódica (vea la cubierta interna del libro) observamos que la masa molar del He es 4.003 g. Esto se puede expresar como

$$1 \text{ mol He} = 4.003 \text{ g He}$$

A partir de esta ecuación podemos derivar dos factores de conversión

$$\frac{1 \text{ mol He}}{4.003 \text{ g He}} \quad \text{y} \quad \frac{4.003 \text{ g He}}{1 \text{ mol He}}$$

(*continúa*)

Globo de helio para investigación científica.

El factor de conversión a la izquierda es el correcto. Los gramos se cancelan y se obtiene mol como la respuesta, que es,

$$6.46 \text{ g He} \times \frac{1 \text{ mol He}}{4.003 \text{ g He}} = 1.61 \text{ mol He}$$

Por tanto, hay 1.61 moles de átomos de He en 6.46 g de He.

Verificación Debido a que la masa proporcionada (6.46 g) es mayor que la masa molar del He, se espera tener más de 1 mol de He.

Problema similar: 3.15.

Ejercicio de práctica ¿Cuántos moles de magnesio (Mg) hay en 87.3 g de Mg?

Zinc.

EJEMPLO 3.3

El zinc (Zn) es un metal plateado que se utiliza para fabricar latón (con cobre) y para recubrir hierro con la finalidad de prevenir la corrosión. ¿Cuántos gramos de Zn hay en 0.356 moles de Zn?

Estrategia Estamos buscando los gramos de zinc. ¿Qué factor de conversión necesitaremos para convertir moles en gramos? Determine el factor de conversión adecuado a fin de que los moles se cancelen y se obtengan los gramos como respuesta.

Solución El factor de conversión necesario para convertir moles en gramos es la masa molar. En la tabla periódica (vea la cubierta interna del libro) se indica que la masa molar del Zn es 65.39 g. Esto se puede expresar como

$$1 \text{ mol de Zn} = 65.39 \text{ g de Zn}$$

A partir de esta ecuación podemos derivar dos factores de conversión

$$\frac{1 \text{ mol de Zn}}{65.39 \text{ g de Zn}} \quad \text{y} \quad \frac{65.39 \text{ g de Zn}}{1 \text{ mol de Zn}}$$

El factor de conversión a la derecha es el correcto. Los moles se cancelan y se dejará la unidad de gramos como respuesta. El número de gramos de Zn es

$$0.356 \text{ moles de Zn} \times \frac{65.39 \text{ g de Zn}}{1 \text{ mol de Zn}} = 23.3 \text{ g de Zn}$$

Por tanto, hay 23.3 g de Zn en 0.356 moles de zinc.

Verificación ¿Una masa de 23.3 g para 0.356 moles de Zn parece una respuesta lógica? ¿Cuál es la masa de un mol de Zn?

Problema similar: 3.16.

Ejercicio de práctica Calcule el número de gramos de plomo (Pb) en 12.4 moles de plomo.

EJEMPLO 3.4

El azufre (S) es un elemento no metálico que está presente en el carbón. Cuando el carbón se quema, el azufre se convierte en dióxido de azufre y finalmente en ácido sulfúrico que da origen al fenómeno de la lluvia ácida. ¿Cuántos átomos hay en 16.3 g de S?

Estrategia El problema pide la cantidad de átomos de azufre. No podemos convertir directamente los gramos en átomos de azufre. ¿Qué unidad será necesario convertir en gramos de azufre para poderla convertir en átomos? ¿Qué representa el número de Avogadro?

(*continúa*)

Solución Necesitamos dos conversiones: primero de gramos a moles y después de moles a número de partículas (átomos). El primer paso es similar al ejemplo 3.2. Debido a que

$$1 \text{ mol de S} = 32.07 \text{ g de S}$$

el factor de conversión es

$$\frac{1 \text{ mol de S}}{32.07 \text{ g de S}}$$

El número de Avogadro es la clave para el segundo paso. Tenemos

$$1 \text{ mol} = 6.022 \times 10^{23} \text{ partículas (átomos)}$$

y los factores de conversión son

$$\frac{6.022 \times 10^{23} \text{ átomos de S}}{1 \text{ mol de S}} \quad \text{y} \quad \frac{1 \text{ mol de S}}{6.022 \times 10^{23} \text{ átomos de S}}$$

El factor de conversión a la izquierda es el adecuado debido a que tiene el número de átomos de S en el numerador. Este problema se puede resolver al calcular el número de moles que contienen 16.3 g de S, y después calcular el número de átomos de S a partir del número de moles de S:

$$\text{gramos de S} \longrightarrow \text{moles de S} \longrightarrow \text{número de átomos de S}$$

Podemos combinar estas conversiones en un paso, como sigue:

$$16.3 \cancel{\text{g S}} \times \frac{1 \cancel{\text{mol de S}}}{32.07 \cancel{\text{g de S}}} \times \frac{6.022 \times 10^{23} \text{ átomos de S}}{1 \cancel{\text{mol de S}}} = 3.06 \times 10^{23} \text{ átomos de S}$$

Por tanto, hay 3.06×10^{23} átomos de S en 16.3 g de S.

El azufre elemental (S_8) está formado por ocho átomos de S unidos en un anillo.

Verificación ¿Es lógico que 16.3 g de S contengan menos átomos que el número de Avogadro de átomos? ¿Qué masa de S contendría el número de Avogadro de átomos?

Ejercicio de práctica Calcule el número de átomos en 0.551 g de potasio (K).

Problemas similares: 3.20, 3.21.

Revisión de conceptos

Mediante la tabla periódica de la cubierta frontal interior y la figura 3.2, determine cuál opción de las siguientes contiene el mayor número de átomos: *a*) 7.68 g de He, *b*) 112 g de Fe y *c*) 389 g de Hg.

3.3 Masa molecular

Podemos calcular la masa de las moléculas si conocemos las masas atómicas de los átomos que las forman. La ***masa molecular*** (algunas veces denominada *peso molecular*) es *la suma de las masas atómicas (en uma) en una molécula*. Por ejemplo, la masa molecular del H_2O es

$$2(\text{masa atómica del H}) + \text{masa atómica del O}$$

o bien

$$2(1.008 \text{ uma}) + 16.00 \text{ uma} = 18.02 \text{ uma}$$

En general, necesitamos multiplicar la masa atómica de cada elemento por el número de átomos de ese elemento presente en la molécula y sumar todos los resultados. El ejemplo 3.5 muestra este método.

SO_2

EJEMPLO 3.5

Calcule la masa molecular de cada uno de los siguientes compuestos: *a*) dióxido de azufre (SO_2) y *b*) cafeína ($C_8H_{10}N_4O_2$).

Estrategia ¿Cómo se combinan las masas atómicas de diferentes elementos para producir la masa molecular de un compuesto?

Solución Para calcular la masa molecular es necesario sumar todas las masas atómicas en la molécula. Se multiplica la masa atómica de cada elemento por el número de átomos presentes en la molécula. Su masa atómica se puede encontrar en la tabla periódica (en el interior de la cubierta de este libro).

a) En el dióxido de azufre hay dos átomos de O y un átomo de S, por lo que

$$\text{masa molecular de } SO_2 = 32.07 \text{ uma} + 2(16.00 \text{ uma})$$
$$= 64.07 \text{ uma}$$

b) En la cafeína hay ocho átomos de C, diez átomos de H, cuatro átomos de N y dos átomos de O, por lo que la masa molecular de $C_8H_{10}N_4O_2$ se obtiene mediante

$$8(12.01 \text{ uma}) + 10(1.008 \text{ uma}) + 4(14.01 \text{ uma}) + 2(16.00 \text{ uma}) = 194.20 \text{ uma}$$

Problemas similares: 3.23, 3.24.

Ejercicio de práctica ¿Cuál es la masa molecular del metanol (CH_4O)?

A partir de la masa molecular podemos determinar la masa molar de una molécula o un compuesto. La masa molar de un compuesto (en gramos) es numéricamente igual a su masa molecular (en uma). Por ejemplo, la masa molecular del agua es 18.02 uma, por lo que su masa molar es 18.02 g. Observe que 1 mol de agua pesa 18.02 g y contiene 6.022×10^{23} *moléculas* de H_2O, así como 1 mol de carbono contiene 6.022×10^{23} *átomos* de carbono.

Como demuestran los ejemplos 3.6 y 3.7, el conocimiento de la masa molar facilita el cálculo del número de moles y de las cantidades de átomos individuales en determinada cantidad de un compuesto.

CH_4

Metano gaseoso quemándose en una estufa doméstica.

EJEMPLO 3.6

El metano (CH_4) es el principal componente del gas natural. ¿Cuántas moles de CH_4 hay en 6.07 g de CH_4?

Estrategia Tenemos la información de los gramos de CH_4 y se pide que se encuentre el número de moles de CH_4. ¿Qué factor de conversión será necesario para convertir gramos en moles? Establezca el factor de conversión apropiado de manera que los gramos se cancelen y se obtenga el número de moles para su respuesta.

Solución El factor de conversión requerido para convertir entre gramos y moles es la masa molar. Primero calculamos la masa molar de CH_4, luego procedemos como en el ejemplo 3.5:

$$\text{masa molar de } CH_4 = 12.01 \text{ g} + 4(1.008 \text{ g})$$
$$= 16.04 \text{ g}$$

Debido a que

$$1 \text{ mol } CH_4 = 16.04 \text{ g } CH_4$$

el factor de conversión que necesitamos debe tener gramos en el denominador de manera que los gramos se cancelen y el mol se deje en el numerador:

(*continúa*)

$$\frac{1 \text{ mol } CH_4}{16.04 \text{ g } CH_4}$$

Ahora escribimos

$$6.07 \text{ g } CH_4 \times \frac{1 \text{ mol } CH_4}{16.04 \text{ g } CH_4} = 0.378 \text{ mol } CH_4$$

Por tanto, hay 0.378 moles de CH_4 en 6.07 g de CH_4.

Verificación ¿Los 6.07 g de CH_4 serán menos que 1 mol de CH_4? ¿Cuál es la masa de 1 mol de CH_4?

Ejercicio de práctica Calcule el número de moles de cloroformo ($CHCl_3$) en 198 g de cloroformo.

Problema similar: 3.26.

EJEMPLO 3.7

¿Cuántos átomos de hidrógeno están presentes en 25.6 g de urea [$(NH_2)_2CO$] que se utiliza como fertilizante, como alimento para animales y en la elaboración de polímeros? La masa molar de la urea es 60.06 g.

Urea.

Estrategia Se pide que encontremos el número de átomos de hidrógeno en 25.6 g de urea. No es posible convertir directamente los gramos de urea en átomos de hidrógeno. ¿Cómo se debe usar la masa molar y el número de Avogadro en este cálculo? ¿Cuántas moles de H hay en 1 mol de urea?

Solución Para calcular el número de átomos de H, primero debemos convertir los gramos de urea a moles de urea mediante la masa molar de la urea. Esta parte es similar al ejemplo 3.2. La fórmula molecular de la urea muestra que hay cuatro moles de átomos de H en 1 mol de molécula de urea, así que la razón molar es 4:1. Por último, si conocemos el número de moles de átomos de H, podemos calcular su número mediante el número de Avogadro. Necesitamos dos factores de conversión: la masa molar y el número de Avogadro. Podemos combinar las siguientes conversiones

$$\text{gramos de urea} \longrightarrow \text{moles de urea} \longrightarrow \text{moles de H} \longrightarrow \text{átomos de H}$$

en una ecuación:

$$25.6 \text{ g } (NH_2)_2CO \times \frac{1 \text{ mol } (NH_2)_2CO}{60.06 \text{ g } (NH_2)_2CO} \times \frac{4 \text{ mol H}}{1 \text{ mol } (NH_2)_2CO} \times \frac{6.022 \times 10^{23} \text{ átomos de H}}{1 \text{ mol H}}$$

$$= 1.03 \times 10^{24} \text{ átomos de H}$$

Verificación ¿La respuesta parece lógica? ¿Cuántos átomos de H habría en 60.06 g de urea?

Ejercicio de práctica ¿Cuántos átomos de H hay en 72.5 g de isopropanol (alcohol para fricción), C_3H_8O?

Problemas similares: 3.27, 3.28.

Por último, es importante mencionar que para los compuestos iónicos como el NaCl y MgO que no contienen unidades moleculares discretas, utilizamos el término *masa fórmula*. La unidad fórmula del NaCl consiste en un ion Na^+ y un ion Cl^-. Así, la masa fórmula del NaCl es la masa de una unidad fórmula:

$$\text{masa fórmula de NaCl} = 22.99 \text{ uma} + 35.45 \text{ uma}$$
$$= 58.44 \text{ uma}$$

Observe que la masa combinada de un ion Na^+ y un ion Cl^- es igual a la masa combinada de un átomo de Na y un átomo de Cl.

y su masa molar es de 58.44 g.

3.4 Espectrómetro de masas

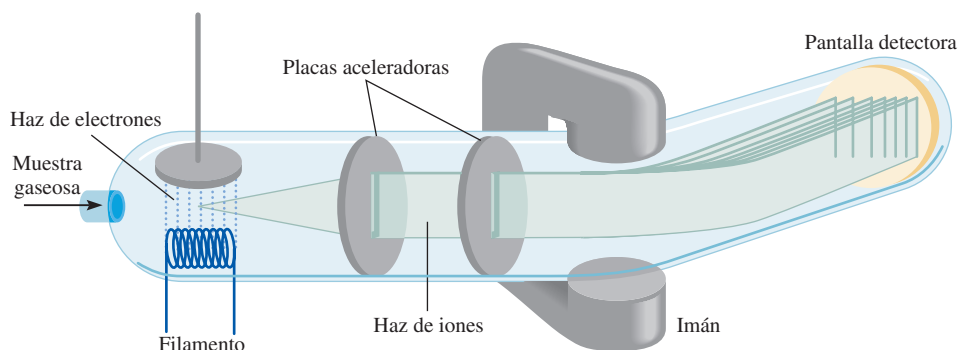
El método más directo y exacto para determinar masas atómicas y moleculares es la espectrometría de masas. En un tipo de *espectrómetro de masas*, que se representa en la figura 3.3, una muestra en estado gaseoso se bombardea con un haz de electrones de alta energía. Las colisiones entre los electrones y los átomos (o moléculas) en estado gaseoso producen iones positivos al liberarse un electrón de cada átomo o molécula. Estos iones positivos (de masa *m* y carga *e*) se aceleran al pasar entre dos placas con cargas opuestas. Los iones acelerados son desviados, por un imán, en una trayectoria circular. El radio de la trayectoria depende de la relación que exista entre la carga y la masa (es decir, *e/m*). Los iones con menor relación *e/m* describen una curva con mayor radio que los iones que tienen una relación *e/m* mayor, de manera que se pueden separar los iones con cargas iguales pero distintas masas. La masa de cada ion (y por tanto del átomo o molécula original) se determina por la magnitud de su desviación. Por último, los iones llegan al detector, que registra una corriente para cada tipo de ion. La cantidad de corriente que se genera es directamente proporcional al número de iones, de modo que se puede determinar la abundancia relativa de los isótopos.

El primer espectrómetro de masas, desarrollado en la década de 1920 por el físico inglés F. W. Aston,[2] resulta muy rudimentario hoy día. Aun así demostró, sin lugar a dudas, la existencia de los isótopos neón-20 (masa atómica 19.9924 uma y abundancia natural 90.92%) y neón-22 (masa atómica 21.9914 uma y abundancia natural 8.82%). Con el desarrollo de espectrómetros de masas más sofisticados y más sensibles, los científicos lograron descubrir que el neón tiene un tercer isótopo estable con una masa atómica de 20.9940 uma y una abundancia natural de 0.257% (figura 3.4). Este ejemplo demuestra la gran importancia de la exactitud experimental en una ciencia cuantitativa como la química. Los primeros experimentos no detectaron el isótopo neón-21 debido a que su abundancia natural es de sólo 0.257%. En otras palabras, en 10 000 átomos de Ne, sólo 26 son de neón-21. La masa de las moléculas se puede determinar de manera similar mediante el espectrómetro de masas.

Tenga en cuenta que es posible determinar la masa molar de un compuesto sin conocer su fórmula química.

3.5 Composición porcentual de los compuestos

Como hemos visto, la fórmula de un compuesto indica el número de átomos de cada elemento presentes en cada unidad del compuesto. Sin embargo, suponga que necesitamos verificar la pureza de un compuesto para usarlo en un experimento de laboratorio. A partir de la fórmula es posible calcular el porcentaje con que contribuye cada elemento a la masa total del compuesto. De esta manera, al compararlo con el resultado de la composición porcentual obtenida experimentalmente con la muestra, se determina la pureza de la misma.

Figura 3.3 Diagrama esquemático de un tipo de espectrómetro de masas.

[2] Francis William Aston (1877-1945). Químico y físico inglés. Recibió el premio Nobel de Química en 1922 por el desarrollo del espectrómetro de masas.

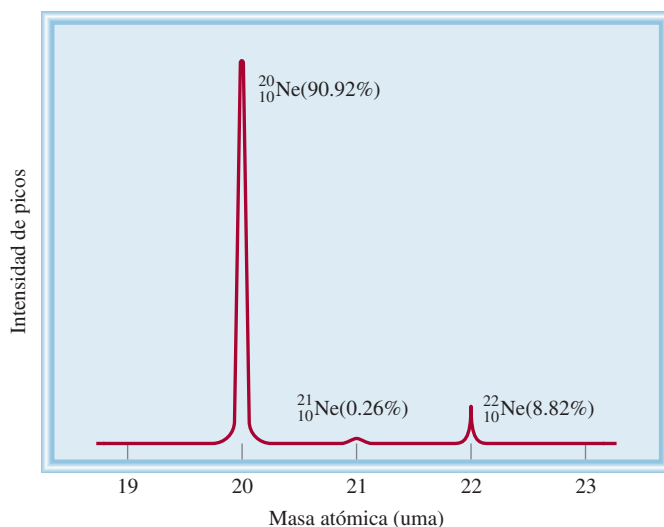



Figura 3.4 El espectro de masas de los tres isótopos del neón.

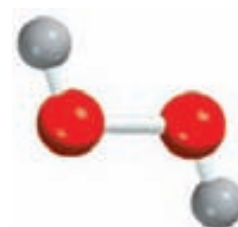
La ***composición porcentual en masa*** es *el porcentaje en masa de cada elemento presente en un compuesto*. La composición porcentual se obtiene al dividir la masa de cada elemento contenida en 1 mol del compuesto entre la masa molar del compuesto y multiplicando por 100%. De manera matemática, la composición porcentual de un elemento en un compuesto se expresa como

$$\text{composición porcentual de un elemento} = \frac{n \times \text{masa molar del elemento}}{\text{masa molar del compuesto}} \times 100\% \quad (3.1)$$

donde n es el número de moles del elemento contenidos en 1 mol del compuesto. Por ejemplo, en 1 mol de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) hay 2 moles de átomos de H y 2 moles de átomos de O. Las masas molares de H_2O_2, H y O son 34.02 g, 1.008 g y 16.00 g, respectivamente. Por tanto, la composición porcentual de H_2O_2 se calcula como sigue:

H_2O_2

$$\%\ \text{H} = \frac{2 \times 1.008\ \text{g H}}{34.02\ \text{g H}_2\text{O}_2} \times 100\% = 5.926\ \%$$

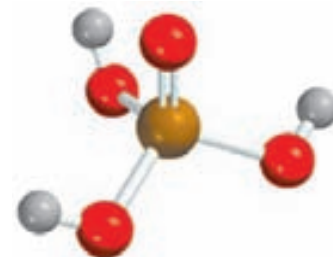
$$\%\ \text{O} = \frac{2 \times 16.00\ \text{g O}}{34.02\ \text{g H}_2\text{O}_2} \times 100\% = 94.06\ \%$$

La suma de los porcentajes es 5.926% + 94.06% = 99.99%. La pequeña diferencia respecto de 100% se debe al redondeo de las masas molares de los elementos. Si hubiéramos utilizado para el cálculo la fórmula empírica HO, habríamos obtenido los mismos porcentajes. Esto es porque tanto la fórmula molecular y la fórmula empírica nos dicen la composición porcentual en masa del compuesto.

EJEMPLO 3.8

El ácido fosfórico (H_3PO_4) es un líquido incoloro y viscoso que se utiliza en detergentes, fertilizantes, dentífricos y en bebidas gaseosas para "resaltar" el sabor. Calcule la composición porcentual en masa de H, P y O en este compuesto.

H_3PO_4

Estrategia Recuerde el procedimiento para calcular un porcentaje. Suponga que se tiene 1 mol de H_3PO_4. El porcentaje en masa de cada elemento (H, P y O) se obtiene al dividir la masa molar combinada de los átomos del elemento en 1 mol de H_3PO_4 entre la masa molar del compuesto, y después multiplicar por 100%.

(*continúa*)

Solución La masa molar del H_3PO_4 es 97.99 g. Por tanto, el porcentaje en masa de cada uno de los elementos en el H_3PO_4 es

$$\% \text{ H} = \frac{3(1.008 \text{ g}) \text{ H}}{97.99 \text{ g } H_3PO_4} \times 100\% = 3.086\%$$

$$\% \text{ P} = \frac{30.97 \text{ g P}}{97.99 \text{ g } H_3PO_4} \times 100\% = 31.61\%$$

$$\% \text{ O} = \frac{4(16.00 \text{ g}) \text{ O}}{97.99 \text{ g } H_3PO_4} \times 100\% = 65.31\%$$

Verificación ¿Los porcentajes suman 100%? La suma de los porcentajes (3.086% + 31.61% + 65.31%) es igual a 100.01%. La pequeña diferencia con respecto de 100% se debe a la forma en que se redondeó.

Problema similar: 3.40.

Ejercicio de práctica Calcule la composición porcentual en masa de cada uno de los elementos del ácido sulfúrico (H_2SO_4).

El procedimiento del ejemplo anterior puede invertirse si es necesario. Si conocemos la composición porcentual en masa de un compuesto podemos determinar su fórmula empírica (figura 3.5). Debido a que se tienen porcentajes y la suma de todos ellos constituye 100%, conviene suponer que se empezó con 100 g del compuesto, como se muestra en el ejemplo 3.9.

EJEMPLO 3.9

El ácido ascórbico (vitamina C) cura el escorbuto. Está formado por 40.92% de carbono (C), 4.58% de hidrógeno (H) y 54.50% de oxígeno (O) en masa. Determine su fórmula empírica.

Figura 3.5 Procedimiento para calcular la fórmula empírica de un compuesto a partir de su composición porcentual.

Estrategia En una fórmula química los subíndices representan la relación del número de moles de cada elemento que se combina para formar un mol del compuesto. ¿Cómo podemos convertir la masa porcentual en moles? Si suponemos una muestra de exactamente 100 g del compuesto, ¿podremos conocer la masa de cada elemento en el compuesto? ¿Cómo convertimos los gramos en moles?

Solución Si tenemos 100 g de ácido ascórbico, entonces cada porcentaje se puede convertir directamente a gramos. Por tanto, en esta muestra habrá 40.92 g de C, 4.58 g de H y 54.50 g de O. Debido a que los subíndices en la fórmula representan una relación de moles, es necesario convertir los gramos de cada elemento en moles. La masa molar de cada elemento es el factor de conversión que se necesita. n representa el número de moles de cada elemento, por tanto

$$n_C = 40.92 \text{ g C} \times \frac{1 \text{ mol C}}{12.01 \text{ g C}} = 3.407 \text{ mol C}$$

$$n_H = 4.58 \text{ g H} \times \frac{1 \text{ mol H}}{1.008 \text{ g H}} = 4.54 \text{ mol H}$$

$$n_O = 54.50 \text{ g O} \times \frac{1 \text{ mol O}}{16.00 \text{ g O}} = 3.406 \text{ mol O}$$

De este modo llegamos a la fórmula $C_{3.407}H_{4.54}O_{3.406}$, que indica la identidad y la relación de moles de los átomos presentes. Sin embargo, las fórmulas químicas se escriben con números enteros. Intente convertirlos en números enteros dividiéndolos todos entre el subíndice más pequeño (3.406):

(continúa)

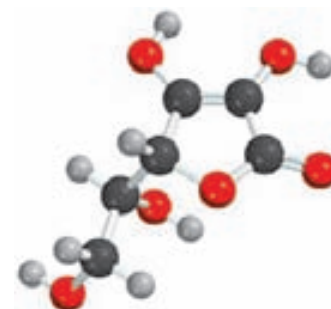
$$\text{C: } \frac{3.407}{3.406} \approx 1 \qquad \text{H: } \frac{4.54}{3.406} = 1.33 \qquad \text{O: } \frac{3.406}{3.406} = 1$$

donde el signo ≈ significa "aproximadamente igual a". Esto da $CH_{1.33}O$ como la fórmula del ácido ascórbico. Después, es necesario convertir 1.33, el subíndice de H, en un entero. Lo anterior se puede realizar mediante un procedimiento de prueba y error:

$$1.33 \times 1 = 1.33$$
$$1.33 \times 2 = 2.66$$
$$1.33 \times 3 = 3.99 \approx 4$$

Debido a que 1.33 × 3 da un entero (4), debemos multiplicar todos los subíndices por 3 y obtenemos $C_3H_4O_3$ como la fórmula empírica del ácido ascórbico.

Verificación ¿Se redujeron los subíndices en $C_3H_4O_3$ a los números enteros más pequeños?

Ejercicio de práctica Determine la fórmula empírica de un compuesto que tiene la siguiente composición porcentual en masa: K: 24.75%; Mn: 34.77%; O: 40.51%.

La fórmula molecular del ácido ascórbico es $C_6H_8O_6$.

Problemas similares: 3.49, 3.50.

Con frecuencia, los químicos desean conocer la masa real de un elemento presente en cierta masa de un compuesto. Por ejemplo, en la industria minera este dato proporcionará información sobre la calidad del mineral. Debido a que se puede calcular con facilidad la composición porcentual en masa de los elementos en una sustancia, es posible resolver el problema de manera directa.

EJEMPLO 3.10

La calcopirita ($CuFeS_2$) es un mineral importante de cobre. Calcule el número de kilogramos de Cu en 3.71×10^3 kg de calcopirita.

Estrategia La calcopirita está compuesta por Cu, Fe y S. La masa que corresponde al Cu se basa en su porcentaje en masa en el compuesto. ¿Cómo calculamos el porcentaje en masa de un elemento?

Solución Las masas molares de Cu y $CuFeS_2$ son 63.55 g y 183.5 g, respectivamente. La composición porcentual en masa del Cu es

$$\%\text{Cu} = \frac{\text{masa molar de Cu}}{\text{masa molar de CuFeS}_2} \times 100\%$$

$$= \frac{63.55 \text{ g}}{183.5 \text{ g}} \times 100\% = 34.63\%$$

Para calcular la masa de Cu en una muestra de 3.71×10^3 kg de $CuFeS_2$, es necesario convertir el porcentaje a una fracción (es decir, convertir 34.63% a 34.63/100 o 0.3463) y escribir

$$\text{masa de Cu en CuFeS}_2 = 0.3463 \times (3.71 \times 10^3 \text{ kg}) = 1.28 \times 10^3 \text{ kg}$$

Verificación Como un cálculo a grandes rasgos, observe que el porcentaje de masa de Cu es aproximadamente de 33%, de modo que un tercio de la masa debe ser Cu; es decir, $\frac{1}{3} \times 3.71 \times 10^3 \text{ kg} \approx 1.24 \times 10^3$ kg. Esta cantidad es muy cercana a la respuesta.

Ejercicio de práctica Calcule el número de gramos de Al en 371 g de Al_2O_3.

Calcopirita.

Problema similar: 3.45.

Revisión de conceptos

Sin hacer cálculos detallados, estime si la composición porcentual en masa del Sr es mayor o menor que la del O en el nitrato de estroncio [$Sr(NO_3)_2$].

3.6 Determinación experimental de fórmulas empíricas

El hecho de que podamos determinar la fórmula empírica de un compuesto conociendo su composición porcentual, nos permite identificar experimentalmente los compuestos. El procedimiento es el siguiente. Primero, el análisis químico nos indica el número de gramos de cada elemento presente en determinada cantidad del compuesto. Después, las cantidades en gramos de cada elemento las convertimos a número de moles. Por último, determinamos la fórmula empírica del compuesto haciendo uso del método del ejemplo 3.9.

Como muestra específica, consideremos el compuesto etanol. Cuando el etanol se quema en un aparato como el que se muestra en la figura 3.6, se forma dióxido de carbono (CO_2) y agua (H_2O). Debido a que el gas del aparato no contiene carbono ni hidrógeno, se concluye que tanto el carbono (C) como el hidrógeno (H) estaban presentes en el etanol y que también podría haber oxígeno (O). (El oxígeno molecular se agregó en el proceso de combustión, pero parte del oxígeno puede también provenir de la muestra original de etanol.)

Las masas de CO_2 y de H_2O producidas pueden determinarse al medir el aumento en la masa de los absorbentes de CO_2 y H_2O, respectivamente. Suponga que en un experimento la combustión de 11.5 g de etanol produjo 22.0 g de CO_2 y 13.5 g de H_2O. Podemos calcular la masa de carbono e hidrógeno en la muestra original de 11.5 g de etanol como sigue:

$$\text{masa de C} = 22.0\ \cancel{\text{g CO}_2} \times \frac{1\ \cancel{\text{mol CO}_2}}{44.01\ \cancel{\text{g CO}_2}} \times \frac{1\ \cancel{\text{mol C}}}{1\ \cancel{\text{mol CO}_2}} \times \frac{12.01\text{ g C}}{1\ \cancel{\text{mol C}}}$$

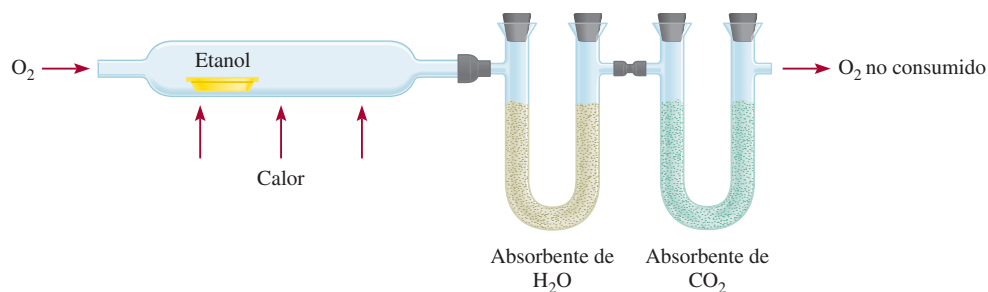
$$= 6.00\text{ g C}$$

$$\text{masa de H} = 13.5\ \cancel{\text{g H}_2\text{O}} \times \frac{1\ \cancel{\text{mol H}_2\text{O}}}{18.02\ \cancel{\text{g H}_2\text{O}}} \times \frac{2\ \cancel{\text{mol H}}}{1\ \cancel{\text{mol H}_2\text{O}}} \times \frac{1.008\text{ g H}}{1\ \cancel{\text{mol H}}}$$

$$= 1.51\text{ g H}$$

Así, 11.5 g de etanol contienen 6.00 g de carbono y 1.51 g de hidrógeno. El resto debe ser oxígeno, cuya masa es

$$\begin{aligned}\text{masa de O} &= \text{masa de la muestra} - (\text{masa de C} + \text{masa de H}) \\ &= 11.5\text{ g} - (6.00\text{ g} + 1.51\text{ g}) \\ &= 4.0\text{ g}\end{aligned}$$

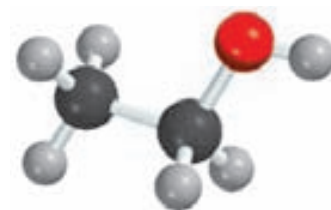
Figura 3.6 Aparato para determinar la fórmula empírica del etanol. Los absorbentes son sustancias que pueden retener agua y dióxido de carbono, respectivamente.

El número de moles de cada uno de los elementos presentes en 11.5 g de etanol es

$$\text{moles de C} = 6.00 \text{ g de C} \times \frac{1 \text{ mol de C}}{12.01 \text{ g de C}} = 0.500 \text{ moles de C}$$

$$\text{moles de H} = 1.51 \text{ g de H} \times \frac{1 \text{ mol de H}}{1.008 \text{ g de H}} = 1.50 \text{ moles de H}$$

$$\text{moles de O} = 4.0 \text{ g de O} \times \frac{1 \text{ mol de O}}{16.00 \text{ g de O}} = 0.25 \text{ moles de O}$$

Por tanto, la fórmula del etanol es $C_{0.50}H_{1.5}O_{0.25}$ (redondeamos el número de moles a dos cifras significativas). Debido a que el número de átomos debe ser un entero, los subíndices se dividen entre 0.25, que es el menor de ellos, y se obtiene la fórmula empírica C_2H_6O.

Ahora entendemos mejor la palabra "empírica", que literalmente significa "basada sólo en la observación y en mediciones". La fórmula empírica del etanol se determina a partir del análisis del compuesto en función de los elementos que lo forman. No es necesario conocer cómo se encuentran unidos los átomos entre sí en el compuesto.

La fórmula molecular del etanol es la misma que su fórmula empírica.

Determinación de fórmulas moleculares

La fórmula calculada a partir de la composición porcentual en masa es siempre la fórmula empírica debido a que los subíndices en la fórmula se reducen siempre a los números enteros más pequeños. Para calcular la fórmula molecular, o real, debemos conocer la masa molar *aproximada* del compuesto además de su fórmula empírica. Se sabe que la masa molar de un compuesto debe ser un múltiplo entero de la masa molar de su fórmula empírica, la fórmula molecular se determina por medio de la masa molar, como se muestra en el ejemplo 3.11.

EJEMPLO 3.11

Una muestra de un compuesto contiene 1.52 g de nitrógeno (N) y 3.47 g de oxígeno (O). Se sabe que la masa molar de este compuesto está entre 90 g y 95 g. Determine la fórmula molecular y la masa molar del compuesto.

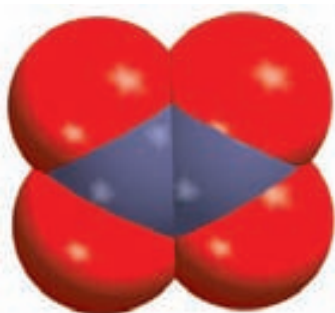
Estrategia Para determinar la fórmula molecular, primero necesitamos determinar la fórmula empírica del compuesto. ¿Cómo convertimos gramos en moles? Al comparar la masa molar empírica con la masa molar determinada experimentalmente se revelará la relación entre la fórmula empírica y la fórmula molecular.

Solución Conocemos la cantidad de gramos de N y O. Si se utiliza la masa molar como factor de conversión, se podrán convertir los gramos a moles de cada elemento. A continuación *n* representa el número de moles de cada elemento. Escribimos:

$$n_N = 1.52 \text{ g de N} \times \frac{1 \text{ mol de N}}{14.01 \text{ g de N}} = 0.108 \text{ moles de N}$$

$$n_O = 3.47 \text{ g de O} \times \frac{1 \text{ mol de O}}{16.00 \text{ g de O}} = 0.217 \text{ moles de O}$$

Así, la fórmula del compuesto es $N_{0.108}O_{0.217}$, la cual señala la identidad y las proporciones de los átomos presentes. Sin embargo, las fórmulas químicas se escriben con números enteros. Intente convertir a números enteros dividiendo los subíndices entre el subíndice más pequeño (0.108). Después de haberlo redondeado, obtenemos NO_2 como fórmula empírica.

(*continúa*)

N_2O_4

La fórmula molecular puede ser la misma que la fórmula empírica o algún múltiplo entero de ella (por ejemplo, dos, tres, cuatro o más veces la fórmula empírica). Al comparar la relación de la masa molar con la masa molar de la fórmula empírica se muestra la relación integral entre la fórmula empírica y la fórmula molecular. La masa molar de la fórmula empírica NO_2 es

$$\text{masa molar empírica} = 14.01\text{ g} + 2(16.00\text{ g}) = 46.01\text{ g}$$

Después, determinamos la proporción entre la masa molar y la masa molar empírica

$$\frac{\text{masa molar}}{\text{masa molar empírica}} = \frac{90\text{ g}}{46.01\text{ g}} \approx 2$$

La masa molar del compuesto es el doble de la masa molar empírica. Esto implica que hay dos unidades de NO_2 en cada molécula del compuesto y la fórmula molecular es $(NO_2)_2$ o N_2O_4.

La masa molar real del compuesto es el doble de la masa molar empírica, es decir, 2(46.01 g) o 92.02 g, la cual está entre 90 g y 95 g.

Verificación Observe que para determinar la fórmula molecular a partir de la fórmula empírica, sólo necesitamos conocer la masa molar *aproximada* del compuesto. Esto se debe a que la masa molar real es un múltiplo entero (1×, 2×, 3×,...) de la masa molar empírica. Por tanto, la relación (masa molar/masa molar empírica) siempre será un número entero.

Problemas similares: 3.52, 3.53, 3.54.

Ejercicio de práctica Una muestra de un compuesto de boro (B) e hidrógeno (H) contiene 6.444 g de B y 1.803 g de H. La masa molar del compuesto es aproximadamente 30 g. ¿Cuál es su fórmula molecular?

3.7 Reacciones químicas y ecuaciones químicas

Una vez que se ha estudiado las masas de los átomos y de las moléculas, analizaremos lo que les sucede en una ***reacción química***, *un proceso en el que una sustancia (o sustancias) cambia para formar una o más sustancias nuevas*. Con objeto de comunicarse entre sí con respecto a las reacciones químicas, los químicos han desarrollado una forma estándar para representarlas por medio de ecuaciones químicas. Una ***ecuación química*** *utiliza símbolos químicos para mostrar qué sucede durante una reacción química*. En esta sección estudiaremos cómo escribir y balancear las ecuaciones químicas.

Escritura de las ecuaciones químicas

Considere lo que sucede cuando el hidrógeno gaseoso (H_2) se quema en presencia de aire (que contiene oxígeno, O_2) para formar agua (H_2O). Esta reacción se representa mediante la ecuación química:

$$H_2 + O_2 \longrightarrow H_2O \qquad (3.2)$$

donde el signo "más" significa "reacciona con" y la flecha significa "produce". Así, esta expresión simbólica se lee: "El hidrógeno molecular reacciona con el oxígeno molecular para producir agua." Se supone que la reacción sigue la dirección de izquierda a derecha como lo indica la flecha.

La ley de la conservación de la masa se utilizará como base para balancear las ecuaciones químicas.

Sin embargo, la ecuación (3.2) no está completa, ya que del lado izquierdo de la flecha hay el doble de átomos de oxígeno (dos) que los que hay del lado derecho (uno). Para estar de acuerdo con la ley de la conservación de la materia debe haber el mismo número de cada tipo de átomos en ambos lados de la flecha, es decir, debe haber tantos átomos al finalizar la

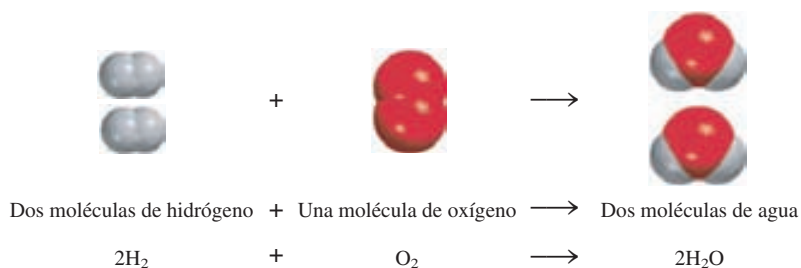
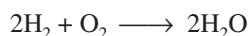



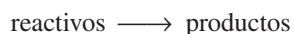
Figura 3.7 Tres maneras de representar la combustión del hidrógeno. De acuerdo con la ley de la conservación de la materia, el número de cada tipo de átomo debe ser el mismo en ambos lados de la ecuación.

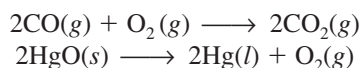
reacción como los que había antes de que se iniciara. Podemos *balancear* la ecuación (3.2) colocando el coeficiente adecuado (en este caso 2) antes del H_2 y del H_2O:

$$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$$

Cuando el coeficiente es 1, como en el caso de O_2, éste no se señala.

Esta e*cuación química balanceada* muestra que "dos moléculas de hidrógeno se combinan o reaccionan con una molécula de oxígeno para formar dos moléculas de agua" (figura 3.7). Debido a que la relación del número de moléculas es igual a la relación del número de moles, la ecuación también puede leerse como "2 moles de moléculas de hidrógeno reaccionan con 1 mol de moléculas de oxígeno para producir 2 moles de moléculas de agua". Se conoce la masa de un mol de cada sustancia, por lo que la ecuación se puede interpretar como "4.04 g de H_2 reaccionan con 32.00 g de O_2 para formar 36.04 g de H_2O". Estas tres maneras de leer la ecuación se resumen en la tabla 3.1.

En la ecuación (3.2) se hace referencia al H_2 y al O_2 como ***reactivos***, que son *las sustancias iniciales en una reacción química*. El agua es el ***producto***, es decir, *la sustancia formada como resultado de una reacción química*. Una ecuación química es, entonces, la descripción abreviada que un químico hace de una reacción química. Por convención, en una ecuación química los reactivos se escriben a la izquierda y los productos a la derecha de la flecha:

$$\text{reactivos} \longrightarrow \text{productos}$$

Para proporcionar información adicional, con frecuencia los químicos indican el estado físico de los reactivos y productos por medio de las letras *g*, *l* y *s* para los estados gaseoso, líquido y sólido, respectivamente. Por ejemplo,

$$2CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g)$$
$$2HgO(s) \longrightarrow 2Hg(l) + O_2(g)$$

El procedimiento para balancear una ecuación química se muestra en la página 96.

Para representar lo que sucede cuando se agrega cloruro de sodio (NaCl) al agua, escribimos

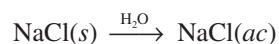
$$NaCl(s) \xrightarrow{H_2O} NaCl(ac)$$

donde *ac* significa medio acuoso (es decir, agua). Al escribir H_2O sobre la flecha se indica el proceso físico de disolver una sustancia en agua, aunque a veces no se escribe, para simplificar.

TABLA 3.1 Interpretación de una ecuación química

$2H_2$	$+ O_2$	⟶	$2H_2O$
Dos moléculas	+ una molécula	⟶	dos moléculas
2 moles	+ 1 mol	⟶	2 moles
2(2.02 g) = 4.04 g	+ 32.00 g	⟶	2(18.02 g) = 36.04 g
36.04 g de reactivos			36.04 g de producto

El conocimiento del estado físico de los reactivos y productos es muy útil en el laboratorio. Por ejemplo, cuando reaccionan el bromuro de potasio (KBr) y el nitrato de plata ($AgNO_3$) en un medio acuoso, se forma un sólido, el bromuro de plata (AgBr). Esta reacción se representa mediante la ecuación:

$$\text{KBr}(ac) + \text{AgNO}_3(ac) \longrightarrow \text{KNO}_3(ac) + \text{AgBr}(s)$$

Si no se indican los estados físicos de los reactivos y productos, una persona no informada podría intentar llevar a cabo esta reacción mezclando KBr sólido con $AgNO_3$ sólido. Estos sólidos reaccionarían en forma muy lenta o no lo harían. Si se analiza el proceso a nivel microscópico se puede comprender que para formar un producto como el bromuro de plata, los iones Ag^+ y los iones Br^- deben estar en contacto. Sin embargo, en el estado sólido estos iones tienen muy poca movilidad. (Éste es un ejemplo de cómo se explica un fenómeno luego de considerar lo que sucede a nivel molecular, como se explicó en la sección 1.2.)

Balanceo de ecuaciones químicas

Suponga que deseamos escribir una ecuación para explicar una reacción química que acabamos de realizar en el laboratorio. ¿Cómo se procede? Puesto que conocemos los reactivos, podemos escribir sus fórmulas químicas. Es más difícil establecer la identidad de los productos. Con frecuencia, es posible predecir el o los productos de reacciones sencillas. En reacciones más complicadas en las que hay tres o más productos, los químicos necesitarán otras pruebas para establecer la presencia de compuestos específicos.

Una vez que hemos identificado los reactivos y productos y que se han escrito sus fórmulas correctas, los acomodamos según la secuencia convencional: los reactivos a la izquierda, separados por una flecha de los productos, que se colocan del lado derecho. Es muy probable que la ecuación que se ha escrito en este momento esté *sin balancear,* es decir, que el número de cada tipo de átomos sea diferente en ambos lados de la flecha. En general, el balanceo de una ecuación química la verificamos mediante los siguientes pasos:

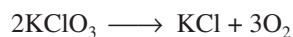
1. Se identifican todos los reactivos y productos, y se escriben sus fórmulas correctas del lado izquierdo y derecho de la ecuación, respectivamente.
2. El balanceo de la ecuación se inicia probando diferentes coeficientes para igualar el número de átomos de cada elemento en ambos lados de la ecuación. Podemos cambiar los coeficientes (los números que preceden a las fórmulas), pero no los subíndices (los números que forman parte de las fórmulas). Si cambiamos los subíndices, cambiamos la identidad de la sustancia. Por ejemplo, $2NO_2$ significa "dos moléculas de dióxido de nitrógeno", pero si se duplican los subíndices se tendrá N_2O_4, fórmula del tetróxido de dinitrógeno, es decir, un compuesto totalmente distinto.
3. Primero se buscan los elementos que aparecen una sola vez en cada lado de la ecuación y con igual número de átomos: las fórmulas que contengan estos elementos deben tener el mismo coeficiente. Por tanto, no es necesario ajustar los coeficientes de dichos elementos en este momento. A continuación se buscan los elementos que aparecen sólo una vez en cada lado de la ecuación pero con diferente número de átomos. Se balancean estos elementos. Por último, se balancean los elementos que aparecen en dos o más fórmulas del mismo lado de la ecuación.
4. Se verifica la ecuación balanceada para asegurarse de que hay el mismo número total de cada tipo de átomos en ambos lados de la ecuación.

El calentamiento del clorato de potasio produce oxígeno, el cual es responsable de la combustión de la tablilla de madera.

Considere un ejemplo específico. En el laboratorio se pueden preparar pequeñas cantidades de oxígeno gaseoso mediante el calentamiento de clorato de potasio ($KClO_3$). Los productos son oxígeno gaseoso (O_2) y cloruro de potasio (KCl). A partir de esta información, escribimos:

$$\text{KClO}_3 \longrightarrow \text{KCl} + \text{O}_2$$

(Para simplificar omitimos los estados físicos de los reactivos y productos.) Los tres elementos (K, Cl y O) aparecen sólo una vez en cada lado de la ecuación, pero únicamente el K y el Cl tienen igual número de átomos en ambos lados de la ecuación. Así, $KClO_3$ y KCl deben tener el mismo coeficiente. El siguiente paso consiste en lograr que el número de átomos de O sea igual en ambos lados de la ecuación. Debido a que hay tres átomos de O del lado izquierdo y dos del lado derecho de la ecuación, estos átomos se igualan colocando un 2 a la izquierda del $KClO_3$ y un 3 a la izquierda del O_2.

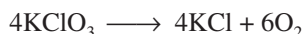
$$2KClO_3 \longrightarrow KCl + 3O_2$$

Por último, igualamos los átomos de K y Cl colocando un 2 a la izquierda del KCl:

$$2KClO_3 \longrightarrow 2KCl + 3O_2 \qquad (3.3)$$

Como verificación final, podemos hacer una hoja de balance para reactivos y productos en donde los números entre paréntesis indican el número de átomos de cada elemento:

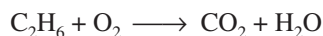
Reactivos	Productos
K (2)	K (2)
Cl (2)	Cl (2)
O (6)	O (6)

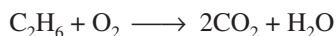
Observe que el balanceo de esta ecuación también se puede efectuar con coeficientes que sean múltiplos de 2 (para $KClO_3$), 2 (para KCl) y 3 (para O_2); por ejemplo,

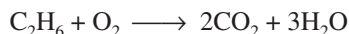
$$4KClO_3 \longrightarrow 4KCl + 6O_2$$

Sin embargo, para balancear una ecuación se utiliza el conjunto de coeficientes de números enteros más *simple* posible. La ecuación (3.3) satisface este criterio.

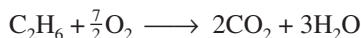
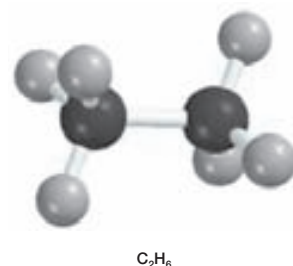
Ahora considere la combustión (es decir, el quemado) del etano (C_2H_6), componente del gas natural, con el oxígeno del aire, lo que produce dióxido de carbono (CO_2) y agua. La ecuación sin balancear es

$$C_2H_6 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

C_2H_6

Se observa que para ninguno de los elementos (C, H y O) se tiene igual número de átomos en ambos lados de la ecuación. Además, el C y el H aparecen una sola vez en cada lado de la ecuación; el O aparece en dos compuestos del lado derecho (CO_2 y H_2O). Para igualar los átomos de C, se coloca un 2 a la izquierda del CO_2:

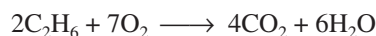
$$C_2H_6 + O_2 \longrightarrow 2CO_2 + H_2O$$

Para igualar los átomos de H, se coloca un 3 a la izquierda del H_2O:

$$C_2H_6 + O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 3H_2O$$

En este punto, se han balanceado los átomos de C y de H, pero no los átomos de O porque hay siete átomos de este elemento a la derecha de la ecuación y únicamente dos del lado izquierdo. Esta desigualdad de átomos de O se puede eliminar al escribir $\frac{7}{2}$ antes del O_2, del lado izquierdo:

$$C_2H_6 + \tfrac{7}{2}O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 3H_2O$$

La "lógica" de utilizar $\frac{7}{2}$ como coeficiente es que había siete átomos de oxígeno en el lado derecho de la ecuación, pero únicamente un par de átomos de oxígeno (O_2) del lado izquierdo. Para igualarlos nos debemos preguntar cuántos *pares* de átomos de oxígeno se necesitan para igualar los siete átomos de oxígeno. De la misma manera que 3.5 pares de zapatos son igual a

siete zapatos, $\frac{7}{2}O_2$ de moléculas de O_2 será igual a 7 átomos de O. Tal y como la siguiente tabla lo muestra, la ecuación se encuentra ahora balanceada:

Reactivos	Productos
C (2)	C (2)
H (6)	H (6)
O (7)	O (7)

Sin embargo, en general preferimos expresar los coeficientes con números enteros en lugar de fraccionarios. Por tanto, multiplicamos toda la ecuación por 2 para convertir $\frac{7}{2}$ en 7:

$$2C_2H_6 + 7O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 6H_2O$$

El conteo final es

Reactivos	Productos
C (4)	C (4)
H (12)	H (12)
O (14)	O (14)

Observe que los coeficientes utilizados para hacer el balanceo de la última ecuación constituyen el conjunto de números enteros más pequeño posible.

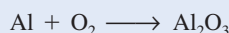
En el ejemplo 3.12 continuamos aplicando el procedimiento para el balanceo de ecuaciones químicas.

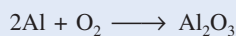
EJEMPLO 3.12

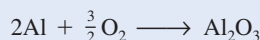
Cuando el aluminio metálico se expone al aire, se forma en su superficie una capa protectora de óxido de aluminio (Al_2O_3). Esta capa evita que el aluminio siga reaccionando con el oxígeno; ésta es la razón por la cual no sufren corrosión los envases de aluminio que se utilizan en las bebidas. [En el caso del hierro, la herrumbre u óxido de hierro(III) que se forma es demasiado poroso para proteger al hierro metálico que queda debajo, por lo que la corrosión continúa.] Escriba una ecuación balanceada para la formación del Al_2O_3.

Estrategia Recuerde que la fórmula de un elemento o compuesto no puede alterarse cuando se balancea una ecuación química. La ecuación se balancea cuando se colocan los coeficientes adecuados delante de las fórmulas. Siga el procedimiento que se señala en la página 96.

Solución La ecuación sin balancear es la siguiente

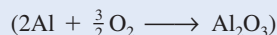
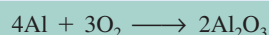
$$Al + O_2 \longrightarrow Al_2O_3$$

En una ecuación balanceada, el número y tipos de átomos que se encuentran en cada lado de la ecuación deben ser los mismos. En la ecuación anterior se observa que hay un átomo de Al en el lado de los reactivos y dos átomos de Al del lado del producto. Los átomos de Al se pueden balancear si colocamos un coeficiente 2 a la izquierda de Al del lado de los reactivos.

$$2Al + O_2 \longrightarrow Al_2O_3$$

Hay dos átomos de O en el lado izquierdo y tres átomos de O en el lado derecho de la ecuación. Esta desigualdad de átomos de O puede eliminarse mediante un coeficiente de $\frac{3}{2}$ antes del O_2 del lado de los reactivos.

$$2Al + \tfrac{3}{2}O_2 \longrightarrow Al_2O_3$$

Ésta es una ecuación balanceada. No obstante, las ecuaciones por lo general se balancean con el conjunto más pequeño de coeficientes de números *enteros*, los cuales se obtienen al multiplicar ambos lados de la ecuación por 2.

$$(2Al + \tfrac{3}{2}O_2 \longrightarrow Al_2O_3)$$

o

$$4Al + 3O_2 \longrightarrow 2Al_2O_3$$

(*continúa*)

Verificación Para que una ecuación esté balanceada, los números y tipos de átomos en cada lado de la ecuación deben ser los mismos. La tabla resultante es

Reactivos	Productos
Al (4)	Al (4)
O (6)	O (6)

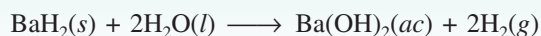
La ecuación está balanceada. También, los coeficientes se redujeron al conjunto más simple de números enteros.

Ejercicio de práctica Efectúe el balanceo de la ecuación que representa la reacción entre el óxido de hierro(III), Fe_2O_3, y el monóxido de carbono (CO) para formar hierro (Fe) y dióxido de carbono (CO_2).

Problemas similares: 3.59, 3.60.

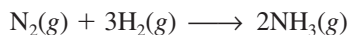
Revisión de conceptos

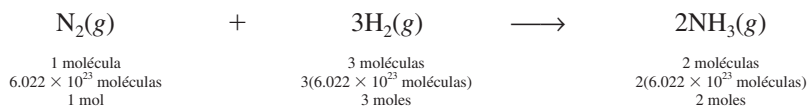
¿Qué partes son esenciales para una ecuación equilibrada y cuáles son útiles si deseamos llevar a cabo la reacción en el laboratorio?

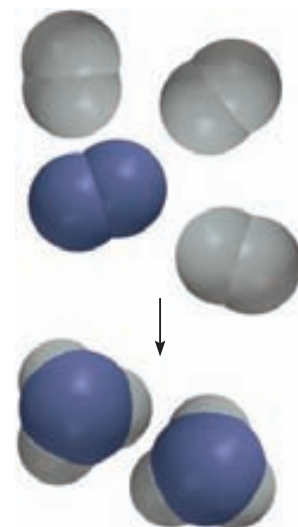
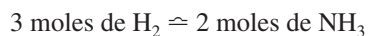
$$BaH_2(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Ba(OH)_2(ac) + 2H_2(g)$$

3.8 Cantidades de reactivos y productos

Una pregunta básica que surge en el laboratorio químico es: "¿qué cantidad de producto se obtendrá a partir de cantidades específicas de las materias primas (reactivos)?" O bien, en algunos casos la pregunta se plantea de manera inversa: "¿qué cantidad de materia prima se debe utilizar para obtener una cantidad específica del producto?" Para interpretar una reacción en forma cuantitativa necesitamos aplicar el conocimiento de las masas molares y el concepto de mol. La ***estequiometría*** es *el estudio cuantitativo de reactivos y productos en una reacción química.*

Independientemente de que las unidades utilizadas para los reactivos (o productos) sean moles, gramos, litros (para los gases) u otras unidades, para calcular la cantidad de producto formado en una ecuación utilizamos moles. Este método se denomina ***método del mol***, que significa que *los coeficientes estequiométricos en una reacción química se pueden interpretar como el número de moles de cada sustancia.* Por ejemplo, amoniaco se sintetiza industrialmente a partir del hidrógeno y el nitrógeno de la siguiente manera:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$$

Los coeficientes estequiométricos muestran que una molécula de N_2 reacciona con tres moléculas de H_2 para formar dos moléculas de NH_3. De aquí se desprende que los números relativos de los moles son los mismos que el número relativo de las moléculas:

$N_2(g)$	+	$3H_2(g)$	$\longrightarrow$	$2NH_3(g)$
1 molécula		3 moléculas		2 moléculas
6.022×10^{23} moléculas		$3(6.022 \times 10^{23}$ moléculas)		$2(6.022 \times 10^{23}$ moléculas)
1 mol		3 moles		2 moles

Por tanto, esta ecuación también se lee como "1 mol de gas N_2 se combina con 3 moles de gas H_2 para formar 2 moles de gas NH_3". En cálculos estequiométricos, decimos que tres moles de H_2 equivalen a dos moles de NH_3, es decir,

$$3 \text{ moles de } H_2 \simeq 2 \text{ moles de } NH_3$$

Síntesis de NH_3 a partir de H_2 y N_2.

donde el símbolo $\simeq$ significa "estequiométricamente equivalente a" o sólo "equivalente a". Esta relación permite escribir los factores de conversión

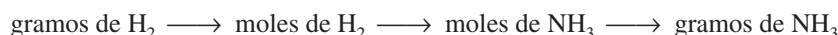
$$\frac{3 \text{ moles } H_2}{2 \text{ moles } NH_3} \quad \text{y} \quad \frac{2 \text{ moles } NH_3}{3 \text{ moles de } H_2}$$

De igual modo, tenemos 1 mol de $N_2 \simeq$ 2 moles de NH_3 y 1 mol de $N_2 \simeq$ 3 moles de H_2.

Consideremos un simple ejemplo en el que 6.0 moles de H_2 reaccionan completamente con N_2 para formar NH_3. Para calcular la cantidad producida de NH_3 en moles, usamos el factor de conversión con H_2 en el denominador y escribimos

$$\text{moles de } NH_3 \text{ producidos} = 6.0 \cancel{\text{moles de } H_2} \times \frac{2 \text{ moles } NH_3}{3 \cancel{\text{moles de } H_2}}$$
$$= 4.0 \text{ moles de } NH_3$$

Ahora suponga que 16.0 g de H_2 reaccionan completamente con N_2 para formar NH_3. ¿Cuántos gramos de NH_3 se formarán? Para hacer este cálculo, observe que el vínculo entre H_2 y NH_3 es la razón molar de la ecuación balanceada. Así que primero necesitamos convertir gramos de H_2 a moles de H_2, después a moles de NH_3 y finalmente a gramos de NH_3. Los pasos de conversión son

$$\text{gramos de } H_2 \longrightarrow \text{moles de } H_2 \longrightarrow \text{moles de } NH_3 \longrightarrow \text{gramos de } NH_3$$

Primero, convertimos 16.0 g de H_2 al número de moles de H_2 mediante la masa molar de H_2 como factor de conversión:

$$\text{moles de } H_2 = 16.0 \cancel{\text{g } H_2} \times \frac{1 \text{ mol } H_2}{2.016 \cancel{\text{g } H_2}}$$
$$= 7.94 \text{ moles de } H_2$$

Después, calculamos el número de moles de NH_3 producido,

$$\text{moles de } NH_3 = 7.94 \cancel{\text{moles de } H_2} \times \frac{2 \text{ moles de } NH_3}{3 \cancel{\text{moles de } H_2}}$$
$$= 5.29 \text{ moles de } NH_3$$

Por último, calculamos la masa de NH_3 producido en gramos mediante su masa molar como factor de conversión

$$\text{gramos de } NH_3 = 5.29 \cancel{\text{moles de } NH_3} \times \frac{17.03 \text{ g } NH_3}{1 \cancel{\text{mol de } NH_3}}$$
$$= 90.1 \text{ g } NH_3$$

Estos tres cálculos se combinan en un solo paso:

$$\text{gramos de } NH_3 = 16.0 \cancel{\text{g } H_2} \times \frac{1 \cancel{\text{mol } H_2}}{2.016 \cancel{\text{g } H_2}} \times \frac{2 \cancel{\text{moles de } NH_3}}{2 \cancel{\text{moles de } H_2}} \times \frac{17.03 \text{ g } NH_3}{1 \cancel{\text{mol } NH_3}}$$
$$= 90.1 \text{ g } NH_3$$

De manera similar, calculamos la masa consumida en esta reacción en gramos de N_2. Los pasos de conversión son

$$\text{gramos de } H_2 \longrightarrow \text{moles de } H_2 \longrightarrow \text{moles de } N_2 \longrightarrow \text{gramos de } N_2$$

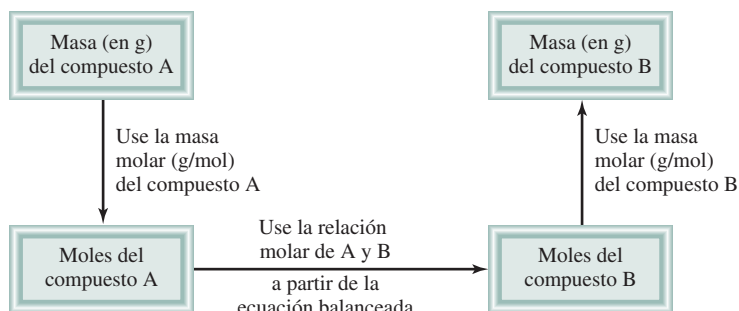



Figura 3.8 Procedimiento para calcular las cantidades de reactivos o productos en una reacción mediante el método del mol.

Mediante la relación 1 mol de $N_2 \simeq$ 3 moles de H_2, escribimos

$$\text{gramos de } N_2 = 16.0 \text{ g } H_2 \times \frac{1 \text{ mol } H_2}{2.016 \text{ g } H_2} \times \frac{1 \text{ mol } N_2}{3 \text{ moles de } H_2} \times \frac{28.02 \text{ g } N_2}{1 \text{ mol } N_2}$$
$$= 74.1 \text{ g de } N_2$$

El método general para resolver problemas de estequiometría se resume a continuación.

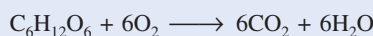
1. Escriba una ecuación balanceada de la reacción.
2. Convierta la cantidad conocida del reactivo (en gramos u otras unidades) a número de moles.
3. Utilice la relación molar de la ecuación balanceada para calcular el número de moles del producto formado.
4. Convierta los moles de producto en gramos (u otras unidades) de producto.

La figura 3.8 muestra estos pasos. Algunas veces podemos requerir que se calcule la cantidad de un reactivo que se necesita para formar una cantidad específica de producto. En esos casos, los pasos mostrados en la figura 3.8 se pueden invertir.

Los ejemplos 3.13 y 3.14 muestran la aplicación de este método.

EJEMPLO 3.13

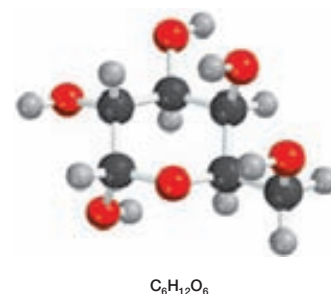
Los alimentos que ingerimos son degradados o desdoblados en el cuerpo para proporcionar la energía necesaria para el crecimiento y otras funciones. La ecuación general global para este complicado proceso está representada por la degradación de la glucosa ($C_6H_{12}O_6$) en dióxido de carbono (CO_2) y agua (H_2O):

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 6H_2O$$

Si una persona consume 856 g de $C_6H_{12}O_6$ durante cierto periodo, ¿cuál será la masa de CO_2 producida?

$C_6H_{12}O_6$

Estrategia Según la ecuación balanceada, ¿cómo comparamos las cantidades de $C_6H_{12}O_6$ y CO_2? Las podemos comparar con base en la *relación molar* de la ecuación balanceada. ¿Cómo convertimos los gramos de $C_6H_{12}O_6$ en moles de este compuesto? Una vez que determinamos los moles de CO_2 mediante la relación molar de la ecuación balanceada, ¿cómo los convertimos en gramos de CO_2?

Solución Seguimos los pasos de la figura 3.8.

Paso 1: La ecuación balanceada se proporciona en el problema.

(*continúa*)

Paso 2: Para convertir gramos de $C_6H_{12}O_6$ a moles del mismo compuesto, escribimos

$$856 \text{ g } C_6H_{12}O_6 \times \frac{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{180.2 \text{ g } C_6H_{12}O_6} = 4.750 \text{ moles } C_6H_{12}O_6$$

Paso 3: En la relación molar, observamos que 1 mol $C_6H_{12}O_6 \simeq$ 6 moles CO_2. Por tanto, el número de moles de CO_2 formado es

$$4.750 \text{ moles } C_6H_{12}O_6 \times \frac{1 \text{ mol } CO_2}{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6} = 28.50 \text{ moles } CO_2$$

Paso 4: Por último, el número de gramos de CO_2 formado resulta de

$$28.50 \text{ moles } CO_2 \times \frac{44.01 \text{ g } CO_2}{1 \text{ mol } CO_2} = 1.25 \times 10^3 \text{ g } CO_2$$

Con un poco de práctica, podremos combinar los pasos de conversión

$$\text{gramos de } C_6H_{12}O_6 \longrightarrow \text{moles de } C_6H_{12}O_6 \longrightarrow \text{moles de } CO_2 \longrightarrow \text{gramos de } CO_2$$

en una ecuación:

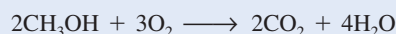
$$\text{masa de } CO_2 = 856 \text{ g } C_6H_{12}O_6 \times \frac{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{180.2 \text{ g } C_6H_{12}O_6} \times \frac{1 \text{ mol } CO_2}{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6} \times \frac{44.01 \text{ g } CO_2}{1 \text{ mol } CO_2}$$

$$= 1.25 \times 10^3 \text{ g } CO_2$$

Verificación ¿La respuesta parece ser razonable? ¿La masa de CO_2 producido debe ser mayor que la masa de $C_6H_{12}O_6$ que reaccionó, aun cuando la masa molar de CO_2 sea considerablemente menor que la masa molar de $C_6H_{12}O_6$? ¿Cuál es la relación molar entre CO_2 y $C_6H_{12}O_6$?

Problema similar: 3.72.

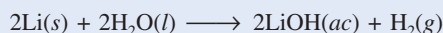
Ejercicio de práctica El metanol (CH_3OH) se quema en aire de acuerdo con la ecuación

$$2CH_3OH + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 4H_2O$$

Si se utilizan 209 g de metanol en un proceso de combustión, ¿cuál será la masa de H_2O producida?

El litio reacciona con agua para producir hidrógeno gaseoso.

EJEMPLO 3.14

Todos los metales alcalinos reaccionan con agua para formar hidrógeno gaseoso y el hidróxido correspondiente. Una reacción común es la que ocurre entre el litio y el agua:

$$2Li(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2LiOH(ac) + H_2(g)$$

¿Cuántos gramos de Li se necesitan para producir 9.89 g de H_2?

Estrategia Esta pregunta requiere la cantidad de gramos de reactivo (Li) para formar una cantidad específica de producto (H_2). Por tanto, necesitamos invertir los pasos que se señalan en la figura 3.8. En la ecuación podemos ver que 2 moles de Li $\simeq$ 1 mol de H_2.

Solución Los pasos para la conversión son

$$\text{gramos de } H_2 \longrightarrow \text{moles de } H_2 \longrightarrow \text{moles de Li} \longrightarrow \text{gramos de Li}$$

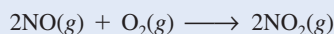
Al combinar estos pasos en una sola ecuación, escribimos

(*continúa*)

$$9.89 \text{ g } H_2 \times \frac{1 \text{ mol } H_2}{2.016 \text{ g } H_2} \times \frac{2 \text{ moles Li}}{1 \text{ mol } H_2} \times \frac{6.941 \text{ g Li}}{1 \text{ mol Li}} = \boxed{68.1 \text{ g Li}}$$

Verificación Hay aproximadamente 5 moles de H_2 en 9.89 g de H_2, así que se necesitan 10 moles de Li. Con base en la masa molar aproximada de Li (7 g), ¿la respuesta parece razonable?

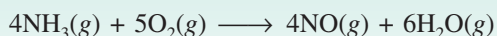
Ejercicio de práctica La reacción entre el óxido nítrico (NO) y oxígeno para formar dióxido de nitrógeno (NO_2) es un paso determinante para la formación de esmog fotoquímico:

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

¿Cuántos gramos de O_2 serán necesarios para producir 2.21 g de NO_2?

Problema similar: 3.66.

Revisión de conceptos

¿Cuál de las expresiones es correcta para la ecuación siguiente?

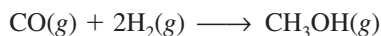
$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$$

a) Se producen 6 g de H_2O para cada 4 g de NH_3 que ha reaccionado.
b) Se produce 1 mol de NO por mol de NH_3 que ha reaccionado.
c) Se producen 2 moles de NO por cada 3 moles de O_2 que ha reaccionado.

3.9 Reactivo limitante

Cuando un químico efectúa una reacción, generalmente los reactivos no están presentes en las ***cantidades estequiométricas*** exactas, es decir, *en las proporciones que indica la ecuación balanceada*. Debido a que la meta de una reacción es producir la cantidad máxima de un compuesto útil a partir de las materias primas, con frecuencia se suministra un gran exceso de uno de los reactivos para asegurar que el reactivo más costoso se convierta por completo en el producto deseado. En consecuencia, una parte del reactivo sobrará al final de la reacción. *El reactivo que se consume primero en una reacción* se denomina ***reactivo limitante***, ya que la máxima cantidad de producto que se forma depende de la cantidad original de este reactivo. Cuando este reactivo se consume, no se puede formar más producto. Los ***reactivos en exceso*** son *los reactivos presentes en mayor cantidad que la necesaria para reaccionar con la cantidad de reactivo limitante*.

El concepto de reactivo limitante es análogo a la relación entre varones y mujeres en un concurso de baile de un club. Si hay 14 varones y sólo nueve mujeres, únicamente se podrán completar nueve parejas mujer/varón. Cinco varones se quedarán sin pareja. Así, el número de mujeres *limita* el número de varones que podrán bailar en el concurso y se presenta un *exceso* de varones.

Considere la síntesis industrial del metanol (CH_3OH) a partir del monóxido de carbono e hidrógeno a altas temperaturas:

$$CO(g) + 2H_2(g) \longrightarrow CH_3OH(g)$$

Suponga que en un inicio se tienen 4 moles de CO y 6 moles de H_2 (figura 3.9). Una forma de determinar cuál de los dos reactantes es el reactivo limitante es calcular el número de moles de CH_3OH obtenidos a partir de las cantidades iniciales de CO y H_2. Con base en la definición anterior podemos ver que sólo el reactivo limitante producirá la cantidad *menor* de producto.

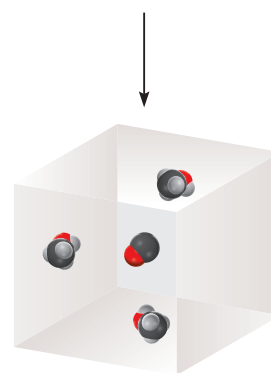
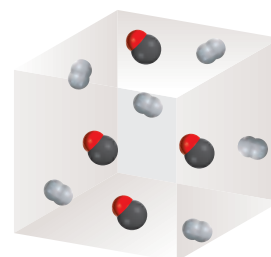
Antes del inicio de la reacción

Después que se ha completado la reacción

Figura 3.9 Al comienzo de la reacción, había seis moléculas de H_2 y cuatro de CO. Al final, todas las moléculas de H_2 se consumieron y sólo quedó una de CO. Por tanto, la molécula de H_2 es el reactivo limitante y CO es el reactivo en exceso. También puede considerarse que cada molécula es un mol de la sustancia en esta reacción.

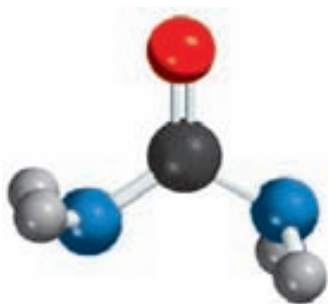
Si se inicia con 4 moles de CO, observamos que el número de moles de CH_3OH que se produce es

$$4 \text{ moles de CO} \times \frac{1 \text{ mol } CH_3OH}{1 \text{ mol CO}} = 4 \text{ moles } CH_3OH$$

y al iniciar con 6 moles de H_2, el número de moles de CH_3OH formados es

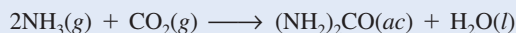
$$4 \text{ moles de } H_2 \times \frac{1 \text{ mol } CH_3OH}{2 \text{ moles } H_2} = 3 \text{ moles } CH_3OH$$

Puesto que el H_2 genera una cantidad menor de CH_3OH, debe ser el reactivo limitante. Por tanto, el CO es el reactivo en exceso.

En los cálculos estequiométricos en los que hay un reactivo limitante, el primer paso consiste en determinar cuál de los reactivos es el reactivo limitante. Una vez que se ha identificado éste, el resto del problema se puede resolver como se estudió en la sección 3.8. En el siguiente ejemplo se muestra este procedimiento.

$(NH_2)_2CO$

EJEMPLO 3.15

La urea $[(NH_2)_2CO]$ se prepara por la reacción del amoniaco con dióxido de carbono:

$$2NH_3(g) + CO_2(g) \longrightarrow (NH_2)_2CO(ac) + H_2O(l)$$

En un proceso se hacen reaccionar 637.2 g de NH_3 con 1 142 g de CO_2. *a*) ¿Cuál de los dos reactivos es el reactivo limitante? *b*) Calcule la masa de $(NH_2)_2CO$ que se formará. *c*) ¿Cuánto del reactivo en exceso (en gramos) quedará sin reaccionar al finalizar la reacción?

***a*) Estrategia** El reactivo que produce menos moles de producto es el reactivo limitante debido a que limita la cantidad de producto que se puede formar. ¿Cómo se calcula la cantidad de producto a partir de la cantidad de reactivo? Lleve a cabo este cálculo con cada reactivo, después compare los moles de producto, $(NH_2)_2CO$, que se formaron con las cantidades dadas de NH_3 y CO_2 para determinar cuál de los dos es el reactivo limitante.

Solución Realizamos dos cálculos separados. Comenzamos con los 637.2 g de NH_3, calculamos el número de moles de $(NH_2)_2CO$ que se podrían producir si todo el NH_3 reaccionara de acuerdo con las siguientes conversiones:

$$\text{gramos de } NH_3 \longrightarrow \text{moles de } NH_3 \longrightarrow \text{moles de } (NH_2)_2CO$$

La combinación de estas conversiones en un solo paso se escribe

$$\text{moles de } (NH_2)_2CO = 637.2 \text{ g } NH_3 \times \frac{1 \text{ mol } NH_3}{17.03 \text{ g } NH_3} \times \frac{1 \text{ mol } (NH_2)_2CO}{2 \text{ moles } NH_3}$$
$$= 18.71 \text{ moles } (NH_2)_2CO$$

En segundo lugar, para 1 142 g de CO_2, las conversiones son

$$\text{gramos de } CO_2 \longrightarrow \text{moles de } CO_2 \longrightarrow \text{moles de } (NH_2)_2CO$$

(*continúa*)

El número de moles de $(NH_2)_2CO$ que se podrían producir si todo el CO_2 reaccionase sería

$$\text{moles de } (NH_2)_2CO = 1\,142 \text{ g } CO_2 \times \frac{1 \text{ mol } CO_2}{44.01 \text{ g } CO_2} \times \frac{1 \text{ mol } (NH_2)_2CO}{1 \text{ mol } CO_2}$$

$$= 25.95 \text{ moles de } (NH_2)_2CO$$

En consecuencia, el NH_3 debe ser el reactivo limitante debido a que produce una cantidad más pequeña de $(NH_2)_2CO$.

***b*) Estrategia** Determinamos los moles de $(NH_2)_2CO$ producidos en el inciso *a*), usando el NH_3 como reactivo limitante. ¿Cómo se convierten los moles en gramos?

Solución La masa molar de $(NH_2)_2CO$ es 60.06 g. Ésta la utilizamos como factor de conversión para convertir los moles de $(NH_2)_2CO$ en gramos de $(NH_2)_2CO$:

$$\text{masa de } (NH_2)_2CO = 18.71 \text{ moles } (NH_2)_2CO \times \frac{60.06 \text{ g } (NH_2)_2CO}{1 \text{ mol } (NH_2)_2CO}$$

$$= 1\,124 \text{ g } (NH_2)_2CO$$

Verificación ¿Su respuesta parece razonable? Se forman 18.71 moles de producto. ¿Cuál es la masa de 1 mol de $(NH_2)_2CO$?

***c*) Estrategia** En sentido opuesto, podemos determinar la cantidad de CO_2 que reaccionó para producir 18.71 moles de $(NH_2)_2CO$. La cantidad de CO_2 sobrante es la diferencia entre la cantidad inicial y la cantidad que reaccionó.

Solución Con 18.71 moles de $(NH_2)_2CO$, podemos determinar la masa de CO_2 que reacciona usando la relación molar de la ecuación balanceada y la masa molar de CO_2. Los pasos para la conversión son

$$\text{moles de } (NH_2)_2CO \longrightarrow \text{moles de } CO_2 \longrightarrow \text{gramos de } CO_2$$

de manera que

$$\text{masa de } CO_2 \text{ que reaccionó} = 18.71 \text{ moles } (NH_2)_2CO \times \frac{1 \text{ mol } CO_2}{1 \text{ mol } (NH_2)_2CO} \times \frac{44.01 \text{ g } CO_2}{1 \text{ mol } CO_2}$$

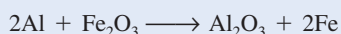
$$= 823.4 \text{ g de } CO_2$$

La cantidad de CO_2 recuperado (en exceso) es la diferencia entre la cantidad inicial (1 142 g) y la cantidad que reaccionó (823.4 g):

$$\text{masa de } CO_2 \text{ recuperado} = 1\,142 \text{ g} - 823.4 \text{ g} = 319 \text{ g}$$

Problema similar: 3.86.

Ejercicio de práctica La reacción entre el aluminio y el óxido de hierro(III) puede producir temperaturas cercanas a los 3 000°C, que se utiliza para soldar metales:

$$2Al + Fe_2O_3 \longrightarrow Al_2O_3 + 2Fe$$

En un proceso se hicieron reaccionar 124 g de Al con 601 g de Fe_2O_3. *a*) Calcule la masa (en gramos) de Al_2O_3 que se formó. *b*) ¿Qué cantidad de reactivo en exceso se recuperó al completarse la reacción?

En el ejemplo 3.15 se observa un punto importante. En la práctica, los químicos por lo común eligen el reactivo más costoso como reactivo limitante de manera que, en la reacción, se consuma todo o la mayor parte. En la síntesis de urea, el NH_3 siempre es el reactivo limitante porque es mucho más costoso que el CO_2.

Revisión de conceptos

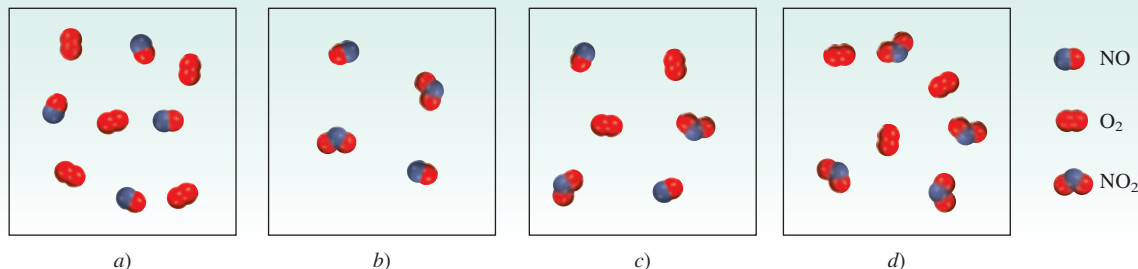
A partir de los reactantes gaseosos en *a*), escriba una ecuación de la reacción e identifique el reactivo limitante en una de las situaciones que se muestran entre *b*) y *d*).

a)

b)

c)

d)

3.10 Rendimiento de reacción

Tenga presente que el rendimiento teórico es el rendimiento que usted calcula usando la ecuación balanceada. El rendimiento real es el rendimiento obtenido para realizar la reacción.

La cantidad de reactivo limitante presente al inicio de una reacción determina el ***rendimiento teórico*** de la reacción, es decir, *la cantidad de producto que se obtendrá si reacciona todo el reactivo limitante*. Por tanto, el rendimiento teórico es el rendimiento *máximo* que se puede obtener, que se calcula a partir de la ecuación balanceada. En la práctica, el ***rendimiento real***, es decir, *la cantidad de producto que se obtiene en una reacción*, casi siempre es menor que el rendimiento teórico. Existen muchas razones para explicar la diferencia entre el rendimiento real y el teórico. Por ejemplo, muchas reacciones son reversibles, por lo que no proceden en 100% de izquierda a derecha. Aun cuando la reacción se complete 100%, resulta difícil recuperar todo el producto del medio de reacción (por ejemplo, de una disolución acuosa). Algunas reacciones son complicadas, en el sentido de que los productos formados pueden seguir reaccionando entre sí o con los reactivos, para formar aun otros productos. Estas reacciones adicionales reducen el rendimiento de la primera reacción.

Para determinar la eficiencia de una reacción específica, los químicos utilizan el término ***porcentaje de rendimiento***, que describe *la proporción del rendimiento real con respecto al rendimiento teórico*. Se calcula como sigue:

$$\% \text{ de rendimiento} = \frac{\text{rendimiento real}}{\text{rendimiento teórico}} \times 100\% \qquad (3.4)$$

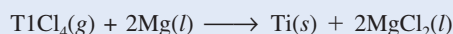
El intervalo del porcentaje del rendimiento puede fluctuar desde 1% hasta 100%. Los químicos siempre buscan aumentar el porcentaje de rendimiento de las reacciones. Entre los factores que pueden afectar el porcentaje del rendimiento se encuentran la temperatura y la presión. Estudiaremos sus efectos más adelante.

En el ejemplo 3.16 se muestra el cálculo del rendimiento de un proceso industrial.

El armazón de esta bicicleta es de titanio.

EJEMPLO 3.16

El titanio es un metal fuerte, ligero y resistente a la corrosión, que se utiliza en la construcción de naves espaciales, aviones, motores para aviones y armazones de bicicletas. Se obtiene por la reacción de cloruro de titanio(IV) con magnesio fundido entre 950°C y 1 150°C:

$$\mathrm{T1Cl_4}(g) + 2\mathrm{Mg}(l) \longrightarrow \mathrm{Ti}(s) + 2\mathrm{MgCl_2}(l)$$

En cierta operación industrial, se hacen reaccionar 3.54×10^7 g de $TiCl_4$ con 1.13×10^7 g de Mg. *a*) Calcule el rendimiento teórico del Ti en gramos. *b*) Calcule el porcentaje del rendimiento si en realidad se obtienen 7.91×10^6 g de Ti.

(*continúa*)

***a*) Estrategia** Debido a que hay dos reactivos, es probable que se trate de un problema de reactivo limitante. El reactivo que produce menos moles de producto es el reactivo limitante. ¿Cómo se puede convertir la cantidad de reactivo en cantidad de producto? Realice los cálculos para cada reactivo, después compare los moles del producto, Ti, formado.

Solución Se realizan los dos cálculos por separado para ver cuál de los dos reactivos es el reactivo limitante. Primero se comienza con 3.54×10^7 g de $TiCl_4$, se calcula el número de moles de Ti que se podrían producir si toda la cantidad de $TiCl_4$ reaccionase. Las conversiones son

$$\text{gramos de TiCl}_4 \longrightarrow \text{moles de TiCl}_4 \longrightarrow \text{moles de Ti}$$

de manera que

$$\begin{aligned}\text{moles de Ti} &= 3.54 \times 10^7 \text{ g TiCl}_4 \times \frac{1 \text{ mol TiCl}_4}{189.7 \text{ g TiCl}_4} \times \frac{1 \text{ mol Ti}}{1 \text{ mol TiCl}_4} \\ &= 1.87 \times 10^5 \text{ moles de Ti}\end{aligned}$$

Después calculamos el número de moles de Ti formados a partir de 1.13×10^7 g de Mg. Los pasos de la conversión son

$$\text{gramos de Mg} \longrightarrow \text{moles de Mg} \longrightarrow \text{moles de Ti}$$

y escribimos

$$\begin{aligned}\text{moles de Ti} &= 1.13 \times 10^7 \text{ g Mg} \times \frac{1 \text{ mol Mg}}{24.31 \text{ g Mg}} \times \frac{1 \text{ mol Ti}}{2 \text{ moles Mg}} \\ &= 2.32 \times 10^5 \text{ moles de Ti}\end{aligned}$$

Por tanto, el $TiCl_4$ es el reactivo limitante debido a que produce una cantidad más pequeña de Ti. La masa de Ti formada es

$$1.87 \times 10^5 \text{ mol Ti} \times \frac{47.88 \text{ g Ti}}{1 \text{ mol Ti}} = 8.95 \times 10^6 \text{ g Ti}$$

***b*) Estrategia** La masa de Ti que se determinó en el inciso *a*) es el rendimiento teórico. La cantidad indicada en el inciso *b*) es el rendimiento real de la reacción.

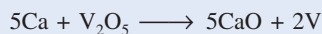
Solución El porcentaje de rendimiento es

$$\begin{aligned}\% \text{ de rendimiento} &= \frac{\text{rendimiento real}}{\text{rendimiento teórico}} \times 100\% \\ &= \frac{7.91 \times 10^6 \text{ g}}{8.95 \times 10^6 \text{ g}} \times 100\% \\ &= 88.4\%\end{aligned}$$

Verificación ¿El porcentaje de rendimiento es menor al 100%?

Problemas similares: 3.89, 3.90.

Ejercicio de práctica En la industria, el vanadio metálico, que se utiliza en aleaciones de acero, se puede obtener al hacer reaccionar óxido de vanadio(V) con calcio a temperaturas elevadas:

$$5\text{Ca} + \text{V}_2\text{O}_5 \longrightarrow 5\text{CaO} + 2\text{V}$$

En un proceso reaccionan 1.54×10^3 g de V_2O_5 con 1.96×10^3 g de Ca. *a*) Calcule el rendimiento teórico de V. *b*) Calcule el porcentaje de rendimiento si se obtienen 803 g de V.

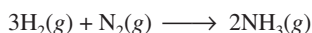
Por lo general, en los procesos industriales se obtienen grandes cantidades de productos (miles o millones de toneladas). Por esta razón, incluso un pequeño aumento en el rendimiento puede reducir en forma significativa los costos de producción. Un caso concreto es la fabricación de fertilizantes químicos, analizado en la sección de Química en acción en la página 108.

QUÍMICA en acción

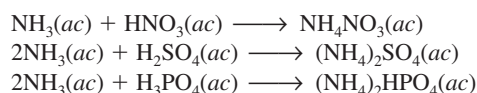
Fertilizantes químicos

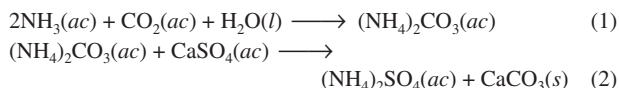
Para alimentar a una población en rápido crecimiento es preciso que los agricultores logren cosechas cada vez más grandes y saludables. Cada año agregan cientos de millones de toneladas de fertilizantes químicos al suelo para incrementar la calidad del cultivo y la producción. Además del dióxido de carbono y agua, las plantas necesitan al menos seis elementos para su crecimiento satisfactorio. Éstos son N, P, K, Ca, S y Mg. La preparación y propiedades de varios fertilizantes con contenido de fósforo y nitrógeno ilustran algunos de los principios que se han analizado en este capítulo.

Los fertilizantes de nitrógeno contienen sales de nitratos (NO_3^-), sales de amonio (NH_4^+) y otros compuestos. Las plantas pueden absorber directamente el nitrógeno en forma de nitrato, pero las sales de amonio y el amoniaco (NH_3) deben convertirse primero en nitratos mediante la acción de las bacterias presentes en el suelo. La principal materia prima de los fertilizantes de nitrógeno es el amoniaco, producto de la reacción entre el hidrógeno y el nitrógeno:

$$3H_2(g) + N_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$$

(Esta reacción se analizará a detalle en los capítulos 13 y 14.) El amoniaco en forma líquida se puede aplicar directamente en el suelo.

Por otro lado, el amoniaco se puede convertir en nitrato de amonio, NH_4NO_3, sulfato de amonio $(NH_4)_2SO_4$, o hidrógenofosfato de amonio $(NH_4)_2HPO_4$, de acuerdo con las siguientes reacciones ácido-base:

$$NH_3(ac) + HNO_3(ac) \longrightarrow NH_4NO_3(ac)$$
$$2NH_3(ac) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow (NH_4)_2SO_4(ac)$$
$$2NH_3(ac) + H_3PO_4(ac) \longrightarrow (NH_4)_2HPO_4(ac)$$

Otro método para preparar sulfato de amonio consta de dos pasos:

$$2NH_3(ac) + CO_2(ac) + H_2O(l) \longrightarrow (NH_4)_2CO_3(ac) \quad (1)$$
$$(NH_4)_2CO_3(ac) + CaSO_4(ac) \longrightarrow (NH_4)_2SO_4(ac) + CaCO_3(s) \quad (2)$$

Este método es conveniente debido a que las materias primas, el dióxido de carbono y el sulfato de calcio son menos costosas que el ácido sulfúrico. Para incrementar el rendimiento, el amoniaco se convierte en el reactivo limitante en la reacción (1) y el carbonato de calcio en el reactivo limitante en la reacción (2).

La tabla enumera la composición porcentual en masa de nitrógeno en algunos de los fertilizantes comunes. La preparación de urea se analizó en el ejemplo 3.15.

Aplicación de amoniaco líquido al suelo antes de la plantación.

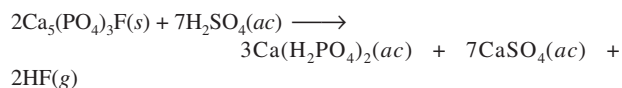
Composición porcentual en masa de nitrógeno en cinco fertilizantes comunes

Fertilizante	% de N en masa
NH_3	82.4
NH_4NO_3	35.0
$(NH_4)_2SO_4$	21.2
$(NH_4)_2HPO_4$	21.2
$(NH_2)_2CO$	46.7

Existen varios factores que influyen en la elección de un fertilizante sobre otro: 1) el costo de las materias primas necesarias para preparar el fertilizante; 2) la facilidad de almacenamiento, transportación y uso; 3) la composición porcentual en masa del elemento deseado, y 4) la idoneidad del compuesto, es decir, si el compuesto es soluble en agua y si las plantas lo pueden aprovechar fácilmente. Si se toman en cuenta todos estos factores, se llega a la conclusión de que el NH_4NO_3 es el fertilizante con nitrógeno más importante en el mundo, aunque el amoniaco tenga el porcentaje de nitrógeno en masa más alto.

Los fertilizantes de fósforo se derivan de la roca fosfórica llamada *fluoroapatita*, $Ca_5(PO_4)_3F$. La fluorapatita es insoluble

en agua, así que se debe convertir primero en dihidrógenofosfato de calcio [$Ca(H_2PO_4)_2$], que sí es soluble en agua:

$$2Ca_5(PO_4)_3F(s) + 7H_2SO_4(ac) \longrightarrow 3Ca(H_2PO_4)_2(ac) + 7CaSO_4(ac) + 2HF(g)$$

Para obtener un rendimiento máximo, la fluorapatita se establece como el reactivo limitante en esta reacción.

Las reacciones que se han analizado para la preparación de fertilizantes parecen relativamente simples; sin embargo, se han hecho grandes esfuerzos para mejorar los rendimientos mediante el cambio en las condiciones como temperatura y presión, entre otras. Los químicos industriales por lo general llevan a cabo reacciones prometedoras primero en los laboratorios y después las prueban en instalaciones piloto antes de producirlas de manera masiva.

Ecuaciones básicas

$$\text{composición porcentual de un elemento} = \frac{n \times \text{masa molar del elemento}}{\text{masa molar del compuesto}} \times 100\% \quad (3.1)$$

$$\% \text{ de rendimiento} = \frac{\text{rendimiento real}}{\text{rendimiento teórico}} \times 100\% \quad (3.4)$$

Resumen de conceptos

1. Las masas atómicas se miden en unidades de masa atómica (uma), una unidad relativa que se basa en un valor exactamente de 12 para el isótopo carbono-12. La masa atómica dada para los átomos de un elemento particular por lo general es el promedio de la distribución de los isótopos naturales de ese elemento. La masa molecular de una molécula es la suma de las masas atómicas de los átomos que la constituyen. Tanto la masa atómica como la masa molecular se pueden determinar con exactitud mediante un espectrómetro de masas.
2. Un mol es el número de Avogadro (6.022×10^{23}) de átomos, moléculas u otras partículas. La masa molar (en gramos) de un elemento o de un compuesto es numéricamente igual a su masa en unidades de masa atómica (uma) y contiene el número de Avogadro de átomos (en el caso de los elementos), de moléculas (en el caso de sustancias moleculares) o de las unidades fórmula más simples (en el caso de compuestos iónicos).
3. La composición porcentual en masa de un compuesto es el porcentaje en masa de cada elemento presente. Si conocemos la composición porcentual en masa de un compuesto, podemos deducir su fórmula empírica, y también su fórmula molecular, si se conoce su masa molar aproximada.
4. Los cambios químicos, llamados reacciones químicas, se representan mediante ecuaciones químicas. Las sustancias que experimentan un cambio, los reactivos, se escriben del lado izquierdo, y las sustancias que se forman, o productos, aparecen del lado derecho de la flecha. Las ecuaciones químicas deben estar balanceadas, de acuerdo con la ley de la conservación de la masa. El número de átomos de cada tipo de cada elemento en los reactivos y en los productos debe ser el mismo.
5. La estequiometría es el estudio cuantitativo de los productos y reactivos en las reacciones químicas. Los cálculos estequiométricos se realizan de manera óptima si expresan tanto las cantidades conocidas como las desconocidas en términos de moles y después, si es necesario, se convierten en otras unidades. Un reactivo limitante es el reactivo que está presente en la menor cantidad estequiométrica; limita la cantidad de producto que se puede formar. La cantidad de producto que se obtiene en una reacción (rendimiento real) puede ser menor que la máxima cantidad posible (rendimiento teórico). La relación de los dos multiplicada por 100 se expresa como el porcentaje de rendimiento.

Términos básicos

Preguntas y problemas

Masa atómica

Preguntas de repaso

3.1 ¿Qué es una unidad de masa atómica? ¿Por qué es necesaria la introducción de dicha unidad?

3.2 ¿Cuál es la masa (en uma) del átomo de carbono-12? ¿Por qué la masa del carbono aparece como 12.01 uma en la tabla periódica de la segunda de forros de este libro?

3.3 Explique de manera clara el significado del enunciado "la masa atómica del oro es 197.0 uma".

3.4 ¿Qué información se necesita para calcular la masa atómica promedio de un elemento?

Problemas

3.5 Las masas atómicas de $^{35}_{17}Cl$ (75.53%) y $^{37}_{17}Cl$ (24.47%) son 34.968 uma y 36.956 uma, respectivamente. Calcule la masa atómica promedio del cloro. Los porcentajes entre paréntesis indican la abundancia relativa.

3.6 Las masas atómicas de $^{6}_{3}Li$ y $^{7}_{3}Li$ son 6.0151 uma y 7.0160 uma, respectivamente. Calcule la abundancia natural de estos dos isótopos. La masa atómica promedio del Li es 6.941 uma.

3.7 ¿Cuál es la masa (en gramos) de 13.2 uma?

3.8 ¿Cuántas uma existen en 8.4 g?

Número de Avogadro y masa molar

Preguntas de repaso

3.9 Defina el término "mol". ¿Cuál es la unidad para el mol en los cálculos? ¿Qué tiene en común el mol con el par, la docena y la gruesa? ¿Qué representa el número de Avogadro?

3.10 ¿Qué es la masa molar de un átomo? ¿Cuáles son las unidades comúnmente utilizadas para masa molar?

Problemas

3.11 La población mundial es aproximadamente de 65 mil millones. Suponga que cada persona sobre la Tierra participa en un proceso de contar partículas idénticas a una rapidez de dos partículas por segundo. ¿Cuántos años llevaría contar 6.0×10^{23} partículas? Suponga años de 365 días.

3.12 El espesor de una hoja de papel es 0.0036 pulgadas. Considere que cierto libro tiene el número de Avogadro de hojas; calcule el grosor de dicho libro en años-luz. (*Sugerencia:* Vea el problema 1.47 para la definición de año-luz.)

3.13 ¿Cuántos átomos hay en 5.10 moles de azufre (S)?

3.14 ¿Cuántos moles de átomos de cobalto (Co) hay en 6.00×10^9 (6 mil millones) de átomos de Co?

3.15 ¿Cuántos moles de átomos de calcio (Ca) hay en 77.4 g de Ca?

3.16 ¿Cuántos gramos de oro (Au) hay en 15.3 moles de Au?

3.17 ¿Cuál es la masa en gramos de un solo átomo de cada uno de los siguientes elementos? *a*) Hg, *b*) Ne.

3.18 ¿Cuál es la masa en gramos de un solo átomo de cada uno de los siguientes elementos? *a*) As, *b*) Ni.

3.19 ¿Cuál es la masa en gramos de 1.00×10^{12} átomos de plomo (Pb)?

3.20 ¿Cuántos átomos están presentes en 3.14 g de cobre (Cu)?

3.21 ¿Cuál de las siguientes cantidades contiene más átomos: 1.10 g de átomos de hidrógeno o 14.7 g de átomos de cromo?

3.22 ¿Cuál de las siguientes cantidades tiene mayor masa: 2 átomos de plomo o 5.1×10^{-23} moles de helio.

Masa molecular

Problemas

3.23 Calcule la masa molecular (en uma) de cada una de las siguientes sustancias: *a*) CH_4, *b*) NO_2, *c*) SO_3, *d*) C_6H_6, *e*) NaI, *f*) K_2SO_4, *g*) $Ca_3(PO_4)_2$.

3.24 Calcule la masa molar de cada una de las siguientes sustancias: *a*) Li_2CO_3, *b*) CS_2, *c*) $CHCl_3$ (cloroformo), *d*) $C_6H_8O_6$ (ácido ascórbico, o vitamina C), *e*) KNO_3, *f*) Mg_3N_2.

3.25 Calcule la masa molar de un compuesto si 0.372 moles de él tienen una masa de 152 g.

3.26 ¿Cuántas moléculas de etano (C_2H_6) están presentes en 0.334 g de C_2H_6?

3.27 Calcule el número de átomos de C, H y O en 1.50 g del azúcar glucosa ($C_6H_{12}O_6$).

3.28 La urea [$(NH_2)_2CO$] se utiliza, entre otras cosas, como fertilizante. Calcule el número de átomos de N, C, O e H en 1.68×10^4 g de urea.

3.29 Las feromonas son un tipo especial de compuestos secretadas por las hembras de muchas especies de insectos con el fin de atraer a los machos para aparearse. Una feromona tiene la fórmula molecular $C_{19}H_{38}O$. Normalmente, la cantidad de esta feromona secretada por un insecto hembra es de alrededor de 1.0×10^{-12} g. ¿Cuántas moléculas hay en esta cantidad?

3.30 La densidad del agua es 1.00 g/mL a 4°C. ¿Cuántas moléculas de agua están presentes en 2.56 mL de agua a dicha temperatura?

Espectrometría de masas

Preguntas de repaso

3.31 Describa cómo funciona un espectrómetro de masas.

3.32 Describa cómo podría determinar la abundancia isotópica de un elemento a partir de su espectro de masas.

Problemas

3.33 El carbono tiene dos isótopos estables, ${}^{12}_{6}C$ y ${}^{13}_{6}C$, en tanto que el flúor tiene sólo un isótopo estable, ${}^{19}_{9}F$. ¿Cuántas señales esperaría observar en el espectro de masas del ion positivo de CF_4^+? Suponga que dicho ion no se rompe en fragmentos más pequeños.

3.34 El hidrógeno tiene dos isótopos estables, ${}^{1}_{1}H$ y ${}^{2}_{1}H$, en tanto que el azufre tiene cuatro isótopos estables, ${}^{32}_{16}S$, ${}^{33}_{16}S$, ${}^{34}_{16}S$ y ${}^{36}_{16}S$. ¿Cuántas señales esperaría observar en el espectro de masas del ion positivo sulfuro de hidrógeno H_2S^+? Suponga que el ion no se descompone en fragmentos más pequeños.

Composición porcentual y fórmulas químicas

Preguntas de repaso

3.35 Utilice el amoniaco (NH_3) para explicar el significado de la composición porcentual en masa de un compuesto.

3.36 Describa cómo el conocimiento de la composición porcentual en masa de un compuesto desconocido puede ayudar a su identificación.

3.37 ¿Cuál es el significado de la palabra "empírica" en el término fórmula empírica?

3.38 Si conocemos la fórmula empírica de un compuesto, ¿cuál otra información adicional necesitamos para determinar su fórmula molecular?

Problemas

3.39 El estaño (Sn) existe en la corteza terrestre como SnO_2. Calcule la composición porcentual en masa de Sn y de O en el SnO_2.

3.40 Durante muchos años se utilizó el cloroformo ($CHCl_3$) como anestésico de inhalación a pesar de ser también una sustancia tóxica que puede dañar el hígado, los riñones y el corazón. Calcule la composición porcentual en masa de este compuesto.

3.41 El alcohol cinámico se utiliza principalmente en perfumería, en especial en jabones y cosméticos. Su fórmula molecular es $C_9H_{10}O$. *a*) Calcule la composición porcentual en masa de C, H y O del alcohol cinámico. *b*) ¿Cuántas moléculas de alcohol cinámico están presentes en una muestra de 0.469 g?

3.42 Todas las sustancias que aparecen a continuación se utilizan como fertilizantes que contribuyen a la nitrogenación del suelo. ¿Cuál de ellas representa una mejor fuente de nitrógeno, de acuerdo con su composición porcentual en masa?

a) Urea $(NH_2)_2CO$

b) Nitrato de amonio, NH_4NO_3

c) Guanidina, $HNC(NH_2)_2$

d) Amoniaco, NH_3

3.43 La alicina es el compuesto responsable del olor característico del ajo. Un análisis de dicho compuesto muestra la siguiente composición porcentual en masa: C: 44.4%; H: 6.21%; S: 39.5%; O: 9.86%. Calcule su fórmula empírica. ¿Cuál es su fórmula molecular si su masa molar es aproximadamente de 162 g?

3.44 El peroxiacilnitrato (PAN) es uno de los componentes del esmog. Está formado por C, H, N y O. Determine la composición porcentual de oxígeno y la fórmula empírica, a partir de la siguiente composición porcentual en masa: 19.8% de C, 2.50% de H y 11.6% de N. ¿Cuál es su fórmula molecular si su masa molar es aproximadamente de 120 g?

3.45 La fórmula de la herrumbre se puede representar como Fe_2O_3. ¿Cuántas moles de Fe están presentes en 24.6 g del compuesto?

3.46 ¿Cuántos gramos de azufre (S) se necesitan para reaccionar completamente con 246 g de mercurio (Hg) para formar HgS?

3.47 Calcule la masa en gramos de yodo (I_2) que reaccionará completamente con 20.4 g de aluminio (Al) para formar yoduro de aluminio (AlI_3).

3.48 Frecuentemente se agrega fluoruro de estaño(II) (SnF_2) a los dentífricos como un ingrediente para evitar las caries. ¿Cuál es la masa de F en gramos que existe en 24.6 g de este compuesto?

3.49 ¿Cuál es la fórmula empírica de cada uno de los compuestos que tiene la siguiente composición? *a*) 2.1% de H, 65.3% de O y 32.6% de S, *b*) 20.2% de Al y 79.8% de Cl.

3.50 ¿Cuál es la fórmula empírica de cada uno de los compuestos que tiene la siguiente composición? *a*) 40.1% de C, 6.6% de H y 53.3% de O, *b*) 18.4% de C, 21.5% de N y 60.1% de K.

3.51 El agente antiaglutinante agregado a la sal de Morton es el silicato de calcio, $CaSiO_3$. Este compuesto puede absorber hasta 2.5 veces su masa en agua y sigue conservando su textura de polvo fino. Calcule la composición porcentual de $CaSiO_3$.

3.52 La fórmula empírica de un compuesto es CH. Si la masa molar de este compuesto es aproximadamente de 78 g, ¿cuál será su fórmula molecular?

3.53 La masa molar de la cafeína es 194.19 g. ¿Cuál es la fórmula molecular de la cafeína, $C_4H_5N_2O$ o bien $C_8H_{10}N_4O_2$?

3.54 Se sospecha que el glutamato monosódico (MSG), un potenciador de sabor de alimentos, es el causante del "síndrome del restaurante chino", ya que puede causar dolores de cabeza y de pecho. El MSG tiene la siguiente composición porcentual en masa: 35.51% de C, 4.77% de H, 37.85% de O, 8.29% de N y 13.60% de Na. ¿Cuál será su fórmula molecular si su masa molar es aproximadamente de 169 g?

Reacciones químicas y ecuaciones químicas

Preguntas de repaso

3.55 Utilice la formación de agua a partir de hidrógeno y oxígeno para explicar los siguientes términos: reacción química, reactivo, producto.

3.56 ¿Cuál es la diferencia entre una reacción química y una ecuación química?

3.57 ¿Por qué se debe hacer el balanceo de una ecuación química? ¿Qué ley se obedece con este procedimiento?

3.58 Escriba los símbolos que se utilizan para representar un gas, un líquido, un sólido y la fase acuosa en las ecuaciones químicas.

Problemas

3.59 Haga el balanceo de las siguientes ecuaciones, utilizando el método descrito en la sección 3.7:

a) $C + O_2 \longrightarrow CO$
b) $CO + O_2 \longrightarrow CO_2$
c) $H_2 + Br_2 \longrightarrow HBr$
d) $K + H_2O \longrightarrow KOH + H_2$
e) $Mg + O_2 \longrightarrow MgO$
f) $O_3 \longrightarrow O_2$
g) $H_2O_2 \longrightarrow H_2O + O_2$
h) $N_2 + H_2 \longrightarrow NH_3$
i) $Zn + AgCl \longrightarrow ZnCl_2 + Ag$
j) $S_8 + O_2 \longrightarrow SO_2$
k) $NaOH + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + H_2O$
l) $Cl_2 + NaI \longrightarrow NaCl + I_2$
m) $KOH + H_3PO_4 \longrightarrow K_3PO_4 + H_2O$
n) $CH_4 + Br_2 \longrightarrow CBr_4 + HBr$

3.60 Haga el balanceo de las siguientes ecuaciones, utilizando el método descrito en la sección 3.7:

a) $N_2O_5 \longrightarrow N_2O_4 + O_2$
b) $KNO_3 \longrightarrow KNO_2 + O_2$
c) $NH_4NO_3 \longrightarrow N_2O + H_2O$
d) $NH_4NO_2 \longrightarrow N_2 + H_2O$
e) $NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$
f) $P_4O_{10} + H_2O \longrightarrow H_3PO_4$
g) $HCl + CaCO_3 \longrightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2$
h) $Al + H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + H_2$
i) $CO_2 + KOH \longrightarrow K_2CO_3 + H_2O$
j) $CH_4 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$
k) $Be_2C + H_2O \longrightarrow Be(OH)_2 + CH_4$
l) $Cu + HNO_3 \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$
m) $S + HNO_3 \longrightarrow H_2SO_4 + NO_2 + H_2O$
n) $NH_3 + CuO \longrightarrow Cu + N_2 + H_2O$

Cantidades de reactivos y productos

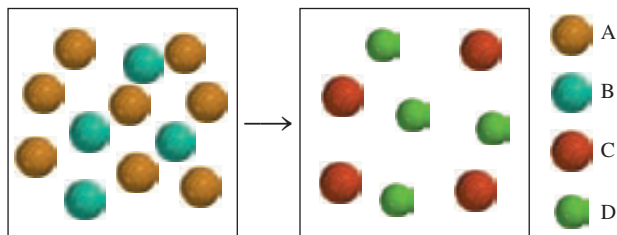
Preguntas de repaso

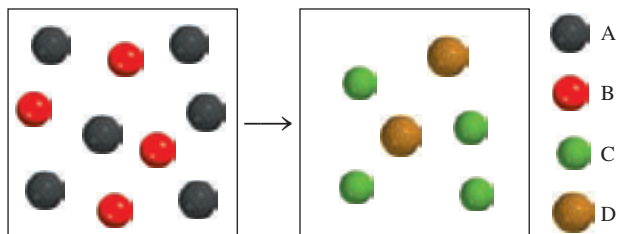
3.61 ¿En qué ley se basa la estequiometría? ¿Por qué es importante emplear ecuaciones balanceadas en la resolución de problemas estequiométricos?

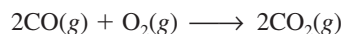
3.62 Describa los pasos implicados en el método del mol.

Problemas

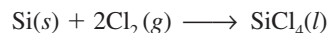
3.63 ¿Cuál de las siguientes ecuaciones representa mejor la reacción que se muestra en el diagrama?

a) $8A + 4B \longrightarrow C + D$
b) $4A + 8B \longrightarrow 4C + 4D$
c) $2A + B \longrightarrow C + D$
d) $4A + 2B \longrightarrow 4C + 4D$
e) $2A + 4B \longrightarrow C + D$

3.64 ¿Cuál de las siguientes ecuaciones representa mejor la reacción mostrada en el diagrama?

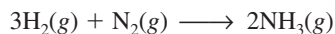
a) $A + B \longrightarrow C + D$
b) $6A + 4B \longrightarrow C + D$
c) $A + 2B \longrightarrow 2C + D$
d) $3A + 2B \longrightarrow 2C + D$
e) $3A + 2B \longrightarrow 4C + 2D$

3.65 Considere la combustión del monóxido de carbono (CO) en oxígeno gaseoso:

$$2CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g)$$

Si la reacción se inicia con 3.60 moles de CO, calcule el número de moles de CO_2 que se producen si hay suficiente oxígeno para reaccionar con todo el CO.

3.66 El tetracloruro de silicio ($SiCl_4$) se puede preparar por calentamiento del Si en cloro gaseoso:

$$Si(s) + 2Cl_2(g) \longrightarrow SiCl_4(l)$$

En una reacción se producen 0.507 moles de $SiCl_4$. ¿Cuántas moles de cloro molecular se utilizaron en la reacción?

3.67 El amoniaco es el principal fertilizante de nitrógeno. Se obtiene mediante la reacción entre hidrógeno y nitrógeno.

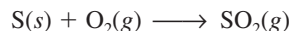
$$3H_2(g) + N_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$$

En una reacción particular se produjeron 6.0 moles de NH_3. ¿Cuántos moles de H_2 y cuántos de N_2 entraron en reacción para producir esta cantidad de NH_3?

3.68 Considere la combustión del butano (C_4H_{10}):

$$2C_4H_{10}(g) + 13O_2(g) \longrightarrow 8CO_2(g) + 10H_2O(l)$$

En una reacción particular se hicieron reaccionar 5.0 moles de C_4H_{10} con un exceso de O_2. Calcule el número de moles de CO_2 formado.

3.69 La producción anual de dióxido de azufre, como resultado de la combustión del carbón, de combustibles fósiles, de los escapes de los automóviles y otras fuentes es, aproximadamente, de 26 millones de toneladas. La ecuación para la reacción es

$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$$

¿Qué cantidad de azufre (en toneladas) presente en los materiales originales produce esta cantidad de SO_2?

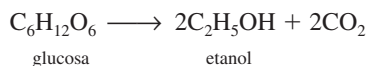
3.70 Cuando se calienta el polvo para hornear (bicarbonato de sodio o hidrógenocarbonato de sodio, $NaHCO_3$) se libera dióxido de carbono gaseoso, que es el responsable de que se esponjen las galletas, las donas y el pan. *a*) Escriba una ecuación balanceada para la descomposición de dicho compuesto (uno de los productos es Na_2CO_3). *b*) Calcule la masa de $NaHCO_3$ que se requiere para producir 20.5 g de CO_2.

3.71 Cuando el cianuro de potasio (KCN) reacciona con ácidos, se desprende un gas mortalmente venenoso, el cianuro de hidrógeno (HCN). La ecuación es la siguiente:

$$KCN(ac) + HCl(ac) \longrightarrow KCl(ac) + HCN(g)$$

Calcule la cantidad de HCN en gramos que se formará si una muestra de 0.140 g de KCN se trata con un exceso de HCl.

3.72 La fermentación es un proceso químico complejo que se utiliza en la elaboración de los vinos, en el que la glucosa se convierte en etanol y dióxido de carbono:

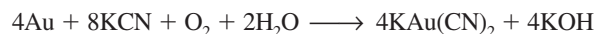
$$\underset{\text{glucosa}}{C_6H_{12}O_6} \longrightarrow \underset{\text{etanol}}{2C_2H_5OH} + 2CO_2$$

Si se comienza con 500.4 g de glucosa, ¿cuál es la máxima cantidad de etanol, en gramos y en litros, que se obtendrá por medio de este proceso? (Densidad del etanol = 0.789 g/mL.)

3.73 Cada unidad de sulfato de cobre(II) está asociada a cinco moléculas de agua en el compuesto cristalino sulfato de cobre(II) pentahidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$). Cuando este compuesto se calienta en aire por encima de 100°C pierde las moléculas de agua y también su color azul:

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O \longrightarrow CuSO_4 + 5H_2O$$

Si quedan 9.60 g de $CuSO_4$ después de calentar 15.01 g del compuesto azul, calcule el número de moles de H_2O que había originalmente en el compuesto.

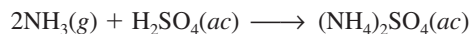
3.74 Durante muchos años, la recuperación del oro, es decir, la separación del oro de otros materiales, implicó el uso de cianuro de potasio:

$$4Au + 8KCN + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4KAu(CN)_2 + 4KOH$$

¿Cuál es la mínima cantidad de KCN, en moles, que se necesita para extraer 29.0 g (alrededor de una onza) de oro?

3.75 La piedra caliza ($CaCO_3$) se descompone, por calentamiento, en cal viva (CaO) y dióxido de carbono. Calcule cuántos gramos de cal viva se pueden producir a partir de 1.0 kg de piedra caliza.

3.76 El óxido nitroso (N_2O) también se llama "gas hilarante". Se puede preparar a partir de la descomposición térmica de nitrato de amonio (NH_4NO_3). El otro producto es agua. *a*) Escriba una ecuación balanceada para esta reacción. *b*) ¿Cuántos gramos de N_2O se formarán si se utilizan 0.46 moles de NH_4NO_3 para la reacción?

3.77 El fertilizante sulfato de amonio [$(NH_4)_2SO_4$] se prepara mediante la reacción entre amoniaco (NH_3) y ácido sulfúrico:

$$2NH_3(g) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow (NH_4)_2SO_4(ac)$$

¿Cuántos kg de NH_3 se necesitan para producir 1.00×10^5 kg de $(NH_4)_2SO_4$?

3.78 Un método común para la preparación de oxígeno gaseoso en el laboratorio utiliza la descomposición térmica de clorato de potasio ($KClO_3$). Suponiendo que la descomposición es completa, calcule el número de gramos de O_2 gaseoso que se obtendrán a partir de 46.0 g de $KClO_3$. (Los productos son KCl y O_2.)

Reactivo limitante

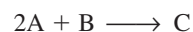
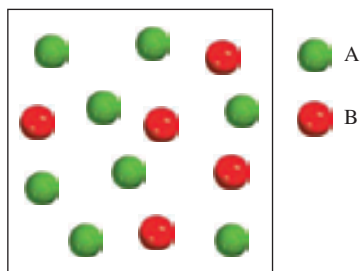
Preguntas de repaso

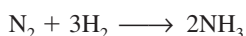
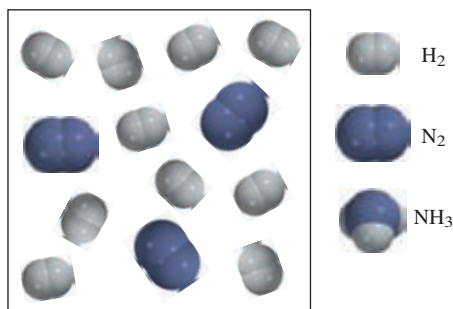
3.79 Defina reactivo limitante y reactivo en exceso. ¿Cuál es la importancia del reactivo limitante para la predicción de la cantidad de producto que se obtiene en una reacción? ¿Puede haber reactivo limitante en el caso de que sólo haya un reactivo presente?

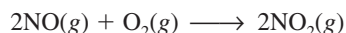
3.80 Proporcione un ejemplo de la vida diaria que ejemplifique el concepto de reactivo limitante.

Problemas

3.81 Considere la siguiente reacción

$$2A + B \longrightarrow C$$

a) En el siguiente diagrama que representa la reacción, ¿cuál reactivo es el limitante, A o B? *b*) Suponga una reacción completa y dibuje una representación con modelos moleculares de las cantidades de reactivos y productos que se obtienen después de la reacción. El arreglo atómico en C es ABA.

3.82 Considere la siguiente reacción

$$N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$$

Suponiendo que cada modelo representa 1 mol de sustancia, muestre el número de moles de producto y el reactivo en exceso que se obtiene después de completada la reacción.

3.83 El óxido nítrico (NO) reacciona inmediatamente con el oxígeno gaseoso para formar dióxido de nitrógeno (NO_2), un gas café oscuro:

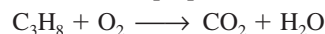
$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

En un experimento se mezclaron 0.886 moles de NO con 0.503 moles de O_2. Calcule cuál de los dos reactivos es el limitante. Calcule también el número de moles de NO_2 producido.

3.84 La disminución del ozono (O_3) en la estratosfera ha sido tema de gran preocupación entre los científicos en los últimos años. Se cree que el ozono puede reaccionar con el óxido nítrico (NO) que proviene de las emisiones de los aviones de propulsión, a elevadas altitudes. La reacción es

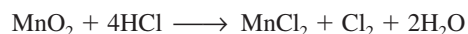
$$O_3 + NO \longrightarrow O_2 + NO_2$$

Si 0.740 g de O_3 reaccionan con 0.670 g de NO, ¿cuántos gramos de NO_2 se producirán? ¿Cuál compuesto es el reactivo limitante? Calcule el número de moles del reactivo en exceso que se recupera al finalizar la reacción.

3.85 El propano (C_3H_8) es un componente del gas natural y se utiliza para cocinar y para la calefacción doméstica. *a*) Haga el balanceo de la siguiente ecuación, que representa la combustión del propano en el aire:

$$C_3H_8 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

b) ¿Cuántos gramos de dióxido de carbono se pueden producir a partir de la combustión de 3.65 moles de propano? Suponga que el oxígeno es el reactivo en exceso en esta reacción.

3.86 Considere la reacción

$$MnO_2 + 4HCl \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

Si reaccionan 0.86 moles de MnO_2 y 48.2 g de HCl, ¿cuál de los reactivos se consumirá primero? ¿Cuántos gramos de Cl_2 se producirán?

Rendimiento de reacción

Preguntas de repaso

3.87 ¿Por qué el rendimiento teórico de una reacción está determinado sólo por la cantidad de reactivo limitante?

3.88 ¿Por qué el rendimiento real de una reacción casi siempre es menor que el rendimiento teórico?

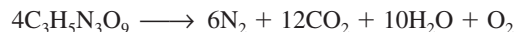
Problemas

3.89 El fluoruro de hidrógeno se utiliza en la manufactura de los freones (los cuales destruyen el ozono de la estratosfera) y en la producción de aluminio metálico. Se prepara a partir de la reacción

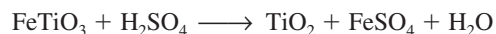
$$CaF_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + 2HF$$

En un proceso, se tratan 6.00 kg de CaF_2 con un exceso de H_2SO_4 y se producen 2.86 kg de HF. Calcule el porcentaje de rendimiento de HF.

3.90 La nitroglicerina ($C_3H_5N_3O_9$) es un explosivo muy potente. Su descomposición se puede representar mediante

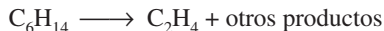
$$4C_3H_5N_3O_9 \longrightarrow 6N_2 + 12CO_2 + 10H_2O + O_2$$

Esta reacción genera una gran cantidad de calor y muchos productos gaseosos. La rapidez de formación de estos gases, así como su rápida expansión, es lo que causa la explosión. *a*) ¿Cuál es la máxima cantidad de O_2 en gramos que se obtendrá a partir de 2.00×10^2 g de nitroglicerina? *b*) Calcule el porcentaje de rendimiento de esta reacción si se encuentra que la cantidad de O_2 producida fue de 6.55 g.

3.91 El óxido de titanio(IV) (TiO_2) es una sustancia blanca que se produce a partir de la reacción entre el ácido sulfúrico con el mineral ilmenita ($FeTiO_3$):

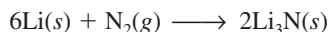
$$FeTiO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow TiO_2 + FeSO_4 + H_2O$$

Sus propiedades de opacidad y no toxicidad lo convierten en una sustancia idónea para pigmentos de plásticos y pin-

turas. En un proceso, 8.00×10^3 kg de $FeTiO_3$ produjeron 3.67×10^3 kg de TiO_2. ¿Cuál es el porcentaje de rendimiento de la reacción?

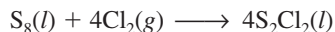
3.92 El etileno (C_2H_4), un importante reactivo químico industrial, se puede preparar calentando hexano (C_6H_{14}) a 800°C:

$$C_6H_{14} \longrightarrow C_2H_4 + \text{otros productos}$$

Si el rendimiento de la producción de etileno es 42.5%, ¿qué masa de hexano se debe utilizar para producir 481 g de etileno?

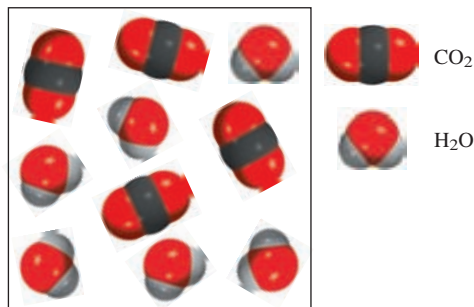
3.93 Cuando se calienta, el litio reacciona con el nitrógeno para formar nitruro de litio:

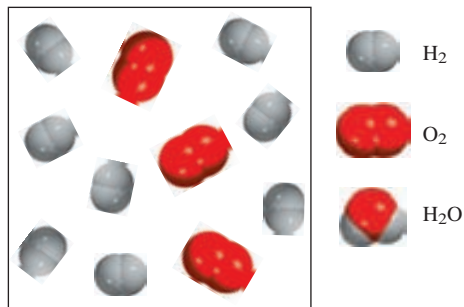
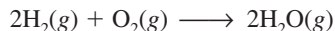
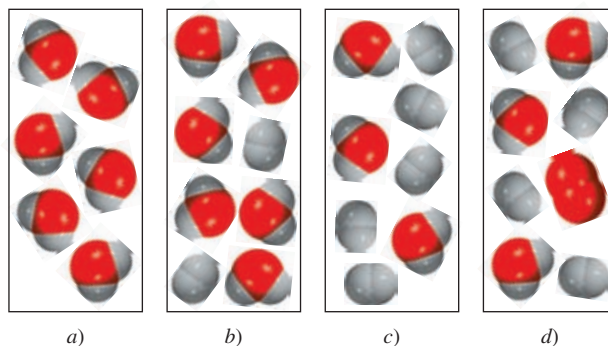
$$6Li(s) + N_2(g) \longrightarrow 2Li_3N(s)$$

¿Cuál es el rendimiento teórico de Li_3N en gramos cuando 12.3 g de Li se calientan con 33.6 g de N_2? Si el rendimiento real de Li_3N es 5.89 g, ¿cuál es el porcentaje de rendimiento de la reacción?

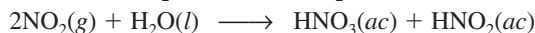
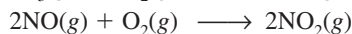
3.94 El dicloruro de diazufre (S_2Cl_2) se utiliza en la vulcanización del caucho, un proceso que impide que las moléculas del caucho se separen cuando éste se estira. Se prepara mediante el calentamiento del azufre en una atmósfera con cloro:

$$S_8(l) + 4Cl_2(g) \longrightarrow 4S_2Cl_2(l)$$

¿Cuál es el rendimiento teórico de S_2Cl_2 en gramos cuando 4.06 g de S_8 se calientan con 6.24 g de Cl_2? Si el rendimiento real de S_2Cl_2 es 6.55 g, ¿cuál es el porcentaje de rendimiento?

Problemas adicionales

3.95 El siguiente diagrama representa los productos (CO_2 y H_2O) formados después de la combustión de un hidrocarburo (un compuesto que contiene sólo átomos de C y H). Escriba una ecuación para la reacción. (*Sugerencia:* La masa molar del hidrocarburo es aproximadamente 30 g.)

3.96 Considere la reacción del hidrógeno gaseoso con el oxígeno gaseoso:

$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g)$$

Suponga que ocurre una reacción completa, ¿cuál de los siguientes diagramas representa las cantidades de reactivos y productos que se pueden recuperar una vez finalizada la reacción?

3.97 El ácido nítrico se produce industrialmente mediante el proceso de Ostwald, representado con las siguientes ecuaciones:

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(l)$$
$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$
$$2NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow HNO_3(ac) + HNO_2(ac)$$

¿Qué masa de NH_3 (en g) se debe utilizar para producir 1.00 tonelada de HNO_3 de acuerdo con el procedimiento anterior? Suponga un porcentaje de rendimiento del 80% en cada uno de los pasos (1 tonelada = 2 000 lb, 1 lb = 453.6 g).

3.98 Una muestra de un compuesto de Cl y O reacciona con un exceso de H_2 para formar 0.233 g de HCl y 0.403 g de H_2O. Determine la fórmula empírica del compuesto.

3.99 La masa atómica de un elemento X es 33.42 uma. Una muestra de 27.22 g de X se combina con 84.10 g de otro elemento, Y, para formar un compuesto XY. Calcule la masa atómica de Y.

3.100 ¿Cuántos moles de O se necesitan para combinarse con 0.212 moles de C para formar: *a*) CO y *b*) CO_2?

3.101 Un investigador químico utilizó un espectrómetro de masas para estudiar los dos isótopos de un elemento. Después de un tiempo, registró cierto número de espectros de masas de dichos isótopos. Al hacer el análisis, observó que la

relación entre la señal más alta (el isótopo más abundante) y la más baja (el isótopo menos abundante) se incrementaba gradualmente con el tiempo. Suponiendo que el espectrómetro de masas funciona normalmente, ¿cuál se podría pensar que fuera la causa de este cambio?

3.102 El sulfato de aluminio hidratado $[Al_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O]$ contiene 8.10% en masa de Al. Calcule *x*, es decir, el número de moléculas de agua asociadas a cada unidad de $Al_2(SO_4)_3$.

3.103 El gas mostaza ($C_4H_8Cl_2S$) es un gas venenoso que se utilizó durante la Primera Guerra Mundial y posteriormente se prohibió su uso. Causa la destrucción general de los tejidos corporales, resultado de la aparición de ampollas. No hay un antídoto efectivo contra éste. Calcule la composición porcentual en masa de los elementos del gas mostaza.

3.104 El quilate es la unidad de masa que utilizan los joyeros. Un quilate es exactamente igual a 200 mg. ¿Cuántos átomos de carbono están presentes en un diamante de 24 quilates?

3.105 Una barra de hierro pesó 664 g. Después de que la barra se deja a la intemperie durante un mes, exactamente una octava parte del hierro se ha convertido en herrumbre (Fe_2O_3). Calcule la masa final del hierro y de la herrumbre.

3.106 Cierto óxido metálico tiene la fórmula MO, en donde M representa al metal. Una muestra de 39.46 g del compuesto se calienta fuertemente bajo una atmósfera de hidrógeno para eliminar el oxígeno en forma de moléculas de agua. Al final quedan 31.70 g del metal. Si el O tiene una masa atómica de 16.00 uma, calcule la masa atómica de M e identifique el elemento.

3.107 Una muestra impura de zinc (Zn) se trata con un exceso de ácido sulfúrico (H_2SO_4) para formar sulfato de zinc ($ZnSO_4$) e hidrógeno molecular (H_2). *a*) Escriba una ecuación balanceada para la reacción. *b*) Si se obtienen 0.0764 g de H_2 a partir de 3.86 g de la muestra, calcule el porcentaje de pureza de la muestra. *c*) ¿Qué suposiciones debe hacer en el inciso *b*)?

3.108 Una de las reacciones que se llevan a cabo en un alto horno donde el mineral de hierro se convierte en hierro fundido, es

$$Fe_2O_3 + 3CO \longrightarrow 2Fe + 3CO_2$$

Suponga que se obtienen 1.64×10^3 kg de Fe a partir de una muestra de 2.62×10^3 kg de Fe_2O_3. Suponiendo que la reacción llegue a completarse, ¿cuál es el porcentaje de pureza del Fe_2O_3 en la muestra original?

3.109 El dióxido de carbono (CO_2) es el compuesto gaseoso principal responsable del calentamiento del planeta (efecto invernadero). La combustión de los combustibles fósiles es la causa principal del incremento de la concentración de CO_2 en la atmósfera. El dióxido de carbono también es el producto final del metabolismo (vea el ejemplo 3.13). Utilizando la glucosa como ejemplo de un alimento, calcule la producción anual de CO_2 en gramos, suponiendo que cada persona consume 5.0×10^2 g de glucosa al día. La población mundial es de 6 500 millones y hay 365 días por año.

3.110 Los carbohidratos son compuestos que contienen carbono, hidrógeno y oxígeno, en los que la relación entre el hidrógeno y el oxígeno es 2:1. Cierto carbohidrato contiene 40.0% en masa de carbono. Calcule la fórmula empírica y la fórmula molecular del compuesto si su masa molar aproximada es de 178 g.

3.111 ¿En dónde hay mayor cantidad de masa: en 0.72 g de O_2 o en 0.0011 moles de clorofila ($C_{55}H_{72}MgN_4O_5$)?

3.112 El análisis de un cloruro metálico XCl_3 mostró que contiene 67.2% en masa de Cl. Calcule la masa molar de X e identifique al elemento.

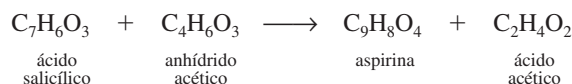
3.113 La hemoglobina ($C_{2952}H_{4664}N_{812}O_{832}S_8Fe_4$) es el transportador de oxígeno en la sangre. *a*) Calcule su masa molar. *b*) En promedio, un adulto tiene alrededor de 5.0 L de sangre. Cada mililitro de sangre contiene aproximadamente 5.0×10^9 eritrocitos, o células rojas de la sangre y cada una de estas células contiene alrededor de 2.8×10^8 moléculas de hemoglobina. Calcule la masa de moléculas de hemoglobina en gramos que tiene un adulto, en promedio.

3.114 La mioglobina almacena oxígeno para los procesos metabólicos en los músculos. Su análisis químico muestra que contiene 0.34% en masa de Fe. ¿Cuál es la masa molar de la mioglobina? (sólo hay un átomo de Fe por molécula).

3.115 Calcule el número de cationes y aniones en cada uno de los siguientes compuestos: *a*) 8.38 g de KBr, *b*) 5.40 g de Na_2SO_4, *c*) 7.45 g de $Ca_3(PO_4)_2$.

3.116 Una mezcla de NaBr y Na_2SO_4 contiene 29.96% de Na en masa. Calcule el porcentaje en masa de cada compuesto en la mezcla.

3.117 La aspirina o ácido acetilsalicílico se sintetiza mediante la reacción del ácido salicílico con el anhídrido acético:

$$\underset{\text{ácido salicílico}}{C_7H_6O_3} + \underset{\text{anhídrido acético}}{C_4H_6O_3} \longrightarrow \underset{\text{aspirina}}{C_9H_8O_4} + \underset{\text{ácido acético}}{C_2H_4O_2}$$

a) ¿Cuánto ácido salicílico se necesita para producir 0.400 g de aspirina (aproximadamente el contenido de una tableta), en caso de que el anhídrido acético se presente en exceso? *b*) Calcule la cantidad de ácido salicílico necesaria si sólo 74.9% de ácido salicílico se convierte en aspirina. *c*) En un experimento, 9.26 g de ácido salicílico se hicieron reaccionar con 8.54 g de anhídrido acético. Calcule el rendimiento teórico de aspirina y el porcentaje de rendimiento si sólo se producen 10.9 g de aspirina.

3.118 Calcule la composición porcentual en masa de todos los elementos del fosfato de calcio $[Ca_3(PO_4)_2]$, principal constituyente de los huesos.

3.119 La lisina, un aminoácido esencial en el cuerpo humano, contiene C, H, O y N. En un experimento, la combustión completa de 2.175 g de lisina produjo 3.94 g de CO_2 y 1.89 g de H_2O. En un experimento diferente, 1.873 g de lisina produjeron 0.436 g de NH_3. *a*) Calcule la fórmula empírica de la lisina. *b*) La masa molar aproximada de la lisina es de 150 g. ¿Cuál es su fórmula molecular?

3.120 ¿Un gramo de moléculas de hidrógeno contiene la misma cantidad de átomos que 1 g de átomos de hidrógeno?

3.121 Algunas veces se ha descrito el número de Avogadro como un factor de conversión entre uma y gramos. Utilice el átomo de flúor (19.00 uma) como ejemplo para mostrar la relación entre la unidad de masa atómica y el gramo.

3.122 La abundancia natural de los dos isótopos estables del hidrógeno (hidrógeno y deuterio) es ${}^{1}_{1}H$: 99.985% y ${}^{2}_{1}H$: 0.015%. Suponga que el agua puede existir como H_2O y como D_2O. Calcule el número de moléculas de D_2O que están presentes exactamente en 400 mL de agua. (Densidad = 1.00 g/mL.)

3.123 En el espectrómetro de masas se examinó un compuesto que sólo contiene C, H y Cl. La señal de mayor masa corresponde a un ion de masa de 52 uma. La señal de la masa más abundante corresponde a un ion de masa de 50 uma y es casi tres veces más intensa que la señal de 52 uma. Deduzca una fórmula molecular razonable para el compuesto y explique la posición e intensidad de la masa de las señales mencionadas. (*Ayuda:* El cloro presenta isótopos con la siguiente relación de abundancia: ${}^{35}_{17}Cl$: 75.5%; ${}^{35}_{17}Cl$: 24.5%. Para el H, utilice ${}^{1}_{1}H$, y para el C, utilice ${}^{12}_{6}C$.)

3.124 Se encontró que para la formación de monóxido de carbono, CO, 2.445 g de carbono se combinan con 3.257 g de oxígeno. ¿Cuál es la masa atómica del oxígeno, si la masa atómica del carbono es de 12.01 uma?

3.125 ¿Qué relación molar resultaría entre cloro molecular (Cl_2) y oxígeno molecular (O_2) a partir de la descomposición del compuesto Cl_2O_7 en los elementos que lo constituyen?

3.126 ¿Cuál de las siguientes sustancias contiene la mayor masa de cloro? *a*) 5.0 g de Cl_2, *b*) 60.0 g de $NaClO_3$, *c*) 0.10 moles de KCl, *d*) 30.0 g de $MgCl_2$, *e*) 0.50 moles de Cl_2.

3.127 Un compuesto de C, H y Cl contiene 55.0% de Cl en masa. Si 9.00 g del compuesto contienen 4.19×10^{23} átomos de H, ¿cuál es la fórmula empírica del compuesto?

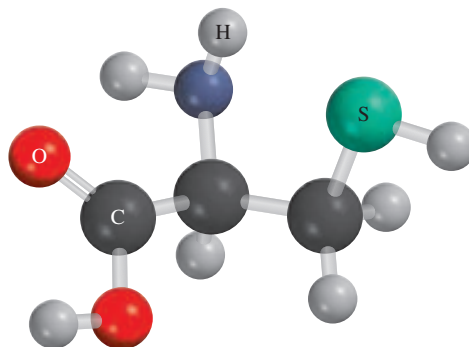
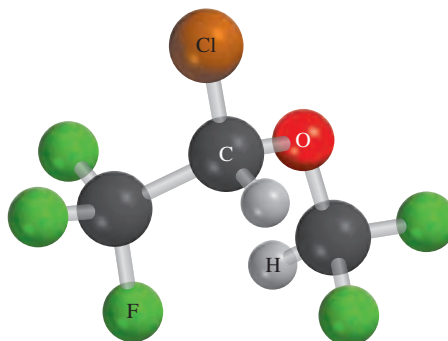
3.128 El platino forma dos compuestos diferentes con el cloro. Uno de ellos contiene 26.7% en masa de Cl y el otro 42.1% en masa de Cl. Determine la fórmula empírica de cada uno de los dos compuestos.

3.129 Al calentar 2.40 g del óxido del metal X (masa molar de X = 55.9 g/mol) con monóxido de carbono (CO) se obtiene el metal puro y dióxido de carbono. La masa del metal que se obtuvo fue de 1.68 g. A partir de estos datos, demuestre que la fórmula más sencilla del óxido es X_2O_3 y escriba una ecuación balanceada para la reacción.

3.130 Un compuesto X contiene 63.3% de manganeso (Mn) y 36.7% de O en masa. Cuando X se calienta, se desprende oxígeno gaseoso y se obtiene un nuevo compuesto Y que contiene 72.0% de Mn y 28.0% de O. *a*) Determine la fórmula empírica de X y de Y. *b*) Escriba una ecuación balanceada para la conversión de X a Y.

3.131 La fórmula del cloruro de bario hidratado es $BaCl_2 \cdot xH_2O$. Si 1.936 g del compuesto producen 1.864 g de $BaSO_4$ anhidro cuando se trata con ácido sulfúrico, calcule el valor de x.

3.132 Se ha calculado que durante la erupción del Monte Santa Elena (el 18 de mayo de 1980) se emitieron a la atmósfera alrededor de 4.0×10^5 toneladas de SO_2. Si todo el SO_2 se convirtiera en ácido sulfúrico, ¿cuántas toneladas de H_2SO_4 se producirían?

3.133 La cisteína, que se muestra aquí, es uno de los 20 aminoácidos que se encuentran en las proteínas humanas. Escriba su fórmula molecular y calcule su composición porcentual en masa.

3.134 El isoflurano, mostrado aquí, es un anestésico de inhalación común. Escriba su fórmula molecular y calcule su composición porcentual en masa.

3.135 Una mezcla de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ y $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ se calienta hasta que se elimina toda el agua. Si 5.020 g de la mezcla produjeron 2.988 g de las sales anhidras, ¿cuál es el porcentaje en masa de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ en la mezcla?

3.136 Cuando se calientan 0.273 g de Mg a altas temperaturas, en una atmósfera de nitrógeno (N_2), tiene lugar una reacción química. El producto de la reacción pesa 0.378 g. Calcule la fórmula empírica del compuesto que contiene Mg y N. Nombre dicho compuesto.

3.137 Una mezcla de metano (CH_4) y etano (C_2H_6), con una masa total de 13.43 g, se quema completamente en oxígeno. Si la masa total de CO_2 y H_2O que se produce es de 64.84 g, calcule la fracción de CH_4 en la mezcla.

3.138 La gasolina con plomo contiene un aditivo que funciona como "antidetonante". El análisis de este aditivo mostró que contiene carbono, hidrógeno y plomo (Pb) (de aquí el nombre de "gasolina con plomo"). Cuando se quemaron

51.36 g de este compuesto en un aparato como el que se muestra en la figura 3.6, se produjeron 55.90 g de CO_2 y 28.61 g de H_2O. Determine la fórmula empírica del aditivo de la gasolina.

3.139 Debido a su efecto nocivo para la atmósfera, recientemente se reemplazó el compuesto de plomo descrito en el problema 3.138 por el metil *ter*-butil éter (un compuesto de C, H y O), que mejora la eficiencia de la gasolina. (A partir de 1999 también se suspendió el uso de este compuesto, ya que es un contaminante del agua potable.) Cuando se queman 12.1 g de este compuesto en un aparato como el que se muestra en la figura 3.6, se forman 30.2 g de CO_2 y 14.8 g de H_2O. ¿Cuál es la fórmula empírica de dicho compuesto?

3.140 Suponga que se tiene un cubo hecho de magnesio metálico (Mg), cuyos lados miden 1.0 cm. *a*) Calcule el número de átomos de Mg en el cubo. *b*) Los átomos tienen una forma esférica. En consecuencia, los átomos de Mg en dicho cubo no pueden llenar todo el espacio. Si sólo 74% del interior del cubo está ocupado por átomos de Mg, calcule el radio de un átomo de Mg, en picómetros. (La densidad del Mg es de 1.74 g/cm^3 y el volumen de una esfera de radio r es de $\frac{4}{3}\pi r^3$.)

3.141 Cierta muestra de carbón contiene 1.6% en masa de azufre. Cuando se quema el carbón, el azufre se convierte en dióxido de azufre. Para evitar la contaminación del aire, el dióxido de azufre se trata con óxido de calcio (CaO) para formar sulfito de calcio ($CaSO_3$). Calcule la masa de CaO (en kilogramos) que necesita diariamente una planta de energía que utiliza 6.60×10^6 kg de carbón al día.

3.142 El aire es una mezcla de muchos gases. Sin embargo, para calcular su "masa molar" sólo necesitamos considerar a sus tres componentes principales: nitrógeno, oxígeno y argón. Si consideramos que un mol de aire a nivel del mar está formado por 78.08% de nitrógeno, 20.95% de oxígeno y 0.97% de argón, ¿cuál es la masa molar del aire?

3.143 La longitud de los lados de un dado es de 1.5 cm. *a*) ¿Cuál es el volumen de un mol de dados? *b*) Suponiendo que un mol de dados se puede empacar de tal forma que hagan contacto unos con otros, formando pilas de capas que cubran totalmente la superficie terrestre, calcule la altura, en metros, del espesor de la capa. [El radio (r) terrestre es de 6 371 km y el área de una esfera es de $4\pi r^2$.]

3.144 El siguiente método es una forma rudimentaria pero efectiva para calcular *la magnitud* del número de Avogadro utilizando ácido esteárico ($C_{18}H_{36}O_2$). Cuando se agrega ácido esteárico al agua, sus moléculas se quedan en la superficie y forman una monocapa, es decir, la capa tiene sólo una molécula de espesor. El área medida de la sección transversal de cada molécula de ácido esteárico es de 0.21 nm^2. En un experimento se encontró que se necesitaron 1.4×10^{-4} g de ácido esteárico para formar la monocapa sobre el agua, en un recipiente de 20 cm de diámetro. Con base en estas mediciones, ¿cuál es el número de Avogadro? (el área de un círculo de radio r es πr^2).

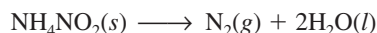
3.145 El octano (C_8H_{18}) es uno de los componentes de la gasolina. Su combustión completa produce CO_2 y H_2O. La combustión incompleta produce CO y H_2O, lo que no sólo reduce la eficiencia del motor que utiliza el combustible, sino que también es tóxico. En cierta prueba, se quemó 1.000 galón de octano en un motor. La masa total de CO, CO_2 y H_2O que se produjo fue de 11.53 kg. Calcule la eficiencia del proceso, es decir, calcule la fracción de octano que se convierte en CO_2. La densidad del octano es de 2.650 kg/galón.

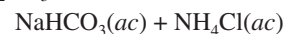
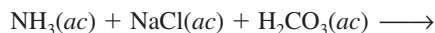
3.146 Industrialmente, el hidrógeno gaseoso se prepara por la reacción del propano gaseoso (C_3H_8) con vapor a una temperatura alrededor de 400°C. Los productos son monóxido de carbono (CO) e hidrógeno gaseoso (H_2). *a*) Escriba una ecuación balanceada para la reacción. *b*) ¿Cuántos kilogramos de H_2 se pueden obtener a partir de 2.84×10^3 kg de propano?

3.147 Una reacción que tiene 90% de rendimiento se puede considerar como un experimento exitoso. Sin embargo, en la síntesis de moléculas complejas como la clorofila y muchos fármacos anticancerígenos, muchas veces un químico tiene que realizar síntesis de múltiples etapas. ¿Cuál será el porcentaje de rendimiento de una síntesis de ese tipo, si se trata de una reacción de 30 etapas con 90% de rendimiento en cada una de ellas?

3.148 Identifique lo erróneo o ambiguo en cada una de las siguientes expresiones.

a) NH_4NO_2 es el reactivo limitante en la reacción

$$NH_4NO_2(s) \longrightarrow N_2(g) + 2H_2O(l)$$

b) Los reactivos limitantes en la reacción mostrada aquí son NH_3 y NaCl.

$$NH_3(ac) + NaCl(ac) + H_2CO_3(ac) \longrightarrow NaHCO_3(ac) + NH_4Cl(ac)$$

Problemas especiales

3.149 *a*) Para moléculas con masas moleculares pequeñas la espectrometría de masas se puede utilizar para identificar sus fórmulas. Para ilustrar este punto, identifique la molécula que tal vez sea responsable de la observación de una señal en un espectro de masas en: 16 uma, 17 uma, 18 uma y 64 uma. *b*) Observe que hay (entre otras) dos moléculas que quizá den origen a una señal en 44 uma, digamos, C_3H_8 y CO_2. En tales casos, un químico quizá trate de buscar otras señales generadas cuando las moléculas se fragmenten en el espectrómetro. Por ejemplo, si un químico ve una señal en 44 uma y otra en 15 uma, ¿qué molécula estará produciendo la señal 44 uma? ¿Por qué?

c) Mediante las siguientes masas atómicas precisas ^{1}H (1.00797 uma), ^{12}C (12.00000 uma), y ^{16}O (15.99491 uma), ¿con cuánta precisión deben medirse las masas de C_3H_8 y CO_2 para poder distinguirlas entre sí?

3.150 La potasa es todo mineral de potasio que se utiliza por su contenido de potasio. La mayoría de la potasa producida en Estados Unidos se convierte en fertilizante. Las principales fuentes de potasa son el cloruro de potasio (KCl) y el sulfato de potasio (K_2SO_4). La producción de potasa muchas veces se reporta como óxido de potasio (K_2O) equivalente a la cantidad de K_2O que puede obtenerse a partir de un mineral determinado. *a*) Si el KCl cuesta 0.55 dólares por kg, ¿a qué precio (dólar por kg) debe venderse el K_2SO_4 para proporcionar la misma cantidad de potasio por dólar? *b*) ¿Qué masa (en kg) de K_2O contiene el mismo número de moles de átomos de K que 1.00 kg de KCl?

3.151 Una muestra de magnesio de 21.496 g entra en combustión con el aire para formar óxido de magnesio y nitruro de magnesio. Cuando los productos se tratan con agua, se generan 2.813 g de amoniaco gaseoso. Calcule las cantidades formadas de nitruro de magnesio y óxido de magnesio.

3.152 Cierto metal M forma un bromuro que contiene 53.79% de Br en masa. ¿Cuál es la fórmula química del compuesto?

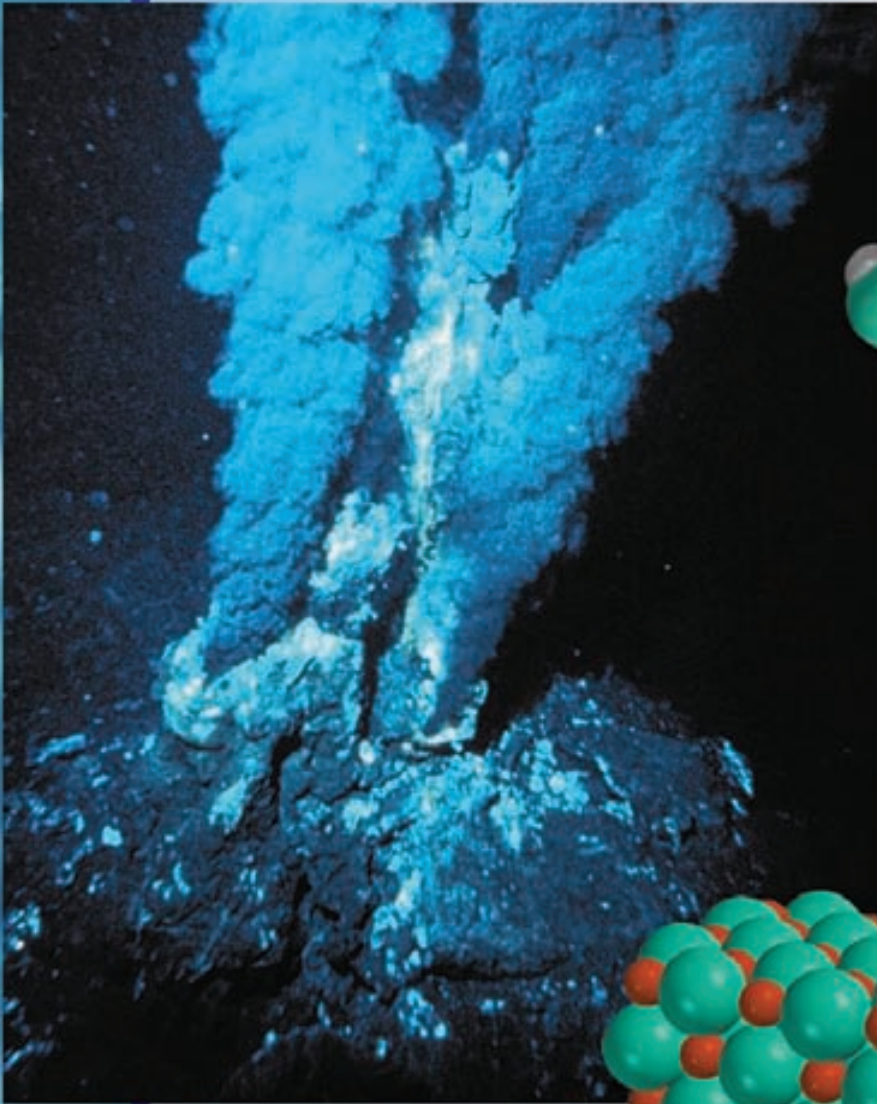
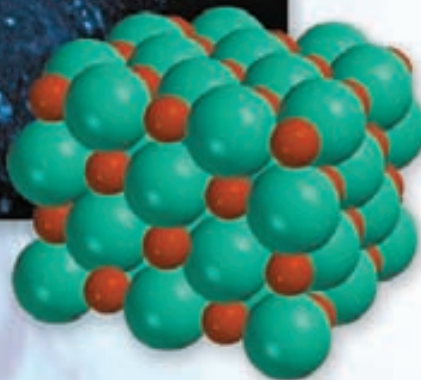
3.153 Una muestra de hierro que pesa 15.0 g se calentó con clorato de potasio ($KClO_3$) en un contenedor al vacío. El oxígeno generado por la descomposición del $KClO_3$ convirtió una parte del Fe en Fe_2O_3. Si la masa combinada de Fe y Fe_2O_3 fue de 17.9 g, calcule la masa de Fe_2O_3 formada y la masa de $KClO_3$ que se descompuso.

3.154 Una muestra que contiene NaCl, Na_2SO_4 y $NaNO_3$ da el siguiente análisis elemental: Na: 32.08%; O: 36.01%; Cl: 19.51%. Calcule el porcentaje de masa de cada compuesto en la muestra.

3.155 Una muestra de 10.00 g de sodio reacciona con oxígeno para formar 13.83 g de óxido de sodio (Na_2O) y peróxido de sodio (Na_2O_2). Calcule la composición porcentual de la mezcla.

Respuestas a los ejercicios de práctica

3.1 10.81 uma. **3.2** 3.59 moles. **3.3** 2.57×10^3 g. **3.4** 8.49×10^{21} átomos de K. **3.5** 32.04 uma. **3.6** 1.66 moles. **3.7** 5.81×10^{24} átomos de H. **3.8** H: 2.055%; S: 32.69%; O: 65.25%. **3.9** $KMnO_4$ (permanganato de potasio). **3.10** 196 g. **3.11** B_2H_6. **3.12** $Fe_2O_3 + 3CO \longrightarrow 2Fe + 3CO_2$ **3.13** 235 g. **3.14** 0.769 g. **3.15** *a*) 234 g, *b*) 234 g. **3.16** *a*) 863 g, *b*) 93.0%.

Reacciones en disolución acuosa

Fumarola negra que se forma cuando el agua sobrecalentada, rica en minerales, emana del suelo marino a través de la lava de un volcán oceánico. El sulfuro de hidrógeno presente convierte los metales en sulfuros metálicos insolubles. Los modelos muestran el sulfuro de hidrógeno, iones metálicos y un sulfuro metálico.

4

Sumario

Avance del capítulo

- Iniciamos este capítulo con el estudio de las disoluciones preparadas al disolver sustancias en agua, denominadas disoluciones acuosas. Las disoluciones acuosas se pueden clasificar como no electrólitos o electrólitos, según su capacidad para conducir la electricidad. (4.1)
- Estudiaremos las reacciones de precipitación, que son aquellas en las que el producto es un compuesto insoluble. Aprenderemos a representar estas reacciones mediante ecuaciones iónicas y ecuaciones iónicas netas. (4.2)
- Después, analizaremos las reacciones ácido-base, las cuales implican la transferencia de un protón (H^+) de un ácido a una base. (4.3)
- Luego, estudiaremos las reacciones de oxidación-reducción (redox) en las cuales se transfieren electrones entre los reactivos. Veremos que existen varios tipos de reacciones redox (4.4)
- Para llevar a cabo estudios cuantitativos de disoluciones, estudiaremos cómo expresar la concentración de una disolución en molaridad. (4.5)
- Por último, aplicaremos el conocimiento del método del mol del capítulo 3 a los tres tipos de reacciones que se estudian aquí. Veremos de qué manera se utiliza el análisis gravimétrico para estudiar las reacciones de precipitación, y la técnica de valoración para estudiar las reacciones ácido-base y las reacciones redox. (4.6, 4.7 y 4.8)

Muchas reacciones químicas y prácticamente todos los procesos biológicos se llevan a cabo en un medio acuoso. En este capítulo estudiaremos los tres principales grupos de reacciones que se efectúan en disolución acuosa: reacciones de precipitación, reacciones ácido-base y reacciones redox. En capítulos posteriores estudiaremos las características estructurales y las propiedades del agua, también llamada *disolvente universal*, y sus disoluciones.

4.1 Propiedades generales de las disoluciones acuosas

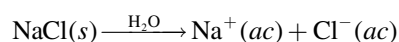
Una ***disolución*** es una *mezcla homogénea de dos o más sustancias*. El ***soluto*** es *la sustancia presente en menor cantidad*, y el ***disolvente*** es *la sustancia que está en mayor cantidad*. Una disolución puede ser gaseosa (como el aire), sólida (como una aleación) o líquida (agua de mar, por ejemplo). En esta sección analizaremos únicamente las ***disoluciones acuosas***, en las que *el soluto inicialmente es un líquido o un sólido y el disolvente es agua*.

Propiedades electrolíticas

Todos los solutos que se disuelven en agua se agrupan en dos categorías: electrólitos y no electrólitos. Un ***electrólito*** es *una sustancia que, cuando se disuelve en agua, forma una disolución que conduce la electricidad*. Un ***no electrólito*** *no conduce la corriente eléctrica cuando se disuelve en agua*. La figura 4.1 muestra un método sencillo y directo para distinguir entre electrólitos y no electrólitos. Un par de electrodos inertes (de cobre o de platino) se sumerge en un vaso con agua. Para que el foco encienda, la corriente eléctrica debe fluir de un electrodo al otro, para cerrar así el circuito. El agua pura es un conductor deficiente de la electricidad; sin embargo, al añadirle una pequeña cantidad de cloruro de sodio (NaCl), el foco enciende tan pronto como la sal se disuelve en el agua. El NaCl sólido es un compuesto iónico que al disolverse en agua se disocia en iones Na^+ y Cl^-. Los iones Na^+ se dirigen hacia el electrodo negativo y los iones Cl^- hacia el electrodo positivo. Este movimiento establece una corriente eléctrica que equivale al flujo de electrones a través de un alambre metálico. Como la disolución de NaCl conduce la electricidad, se dice que el NaCl es un electrólito. El agua pura contiene muy pocos iones, por lo que no puede conducir la electricidad.

El agua de drenaje conduce electricidad porque contiene muchos iones disueltos.

Al comparar la brillantez del foco para las mismas cantidades molares de las sustancias disueltas, podemos distinguir entre electrólitos fuertes y débiles. Una característica de los electrólitos fuertes es que en disolución se supone que el soluto se disocia 100% en sus iones. (Se entiende por *disociación* la separación del compuesto en cationes y aniones.) Por tanto, la disociación del cloruro de sodio en agua se puede representar como

$$NaCl(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(ac) + Cl^-(ac)$$

Esta ecuación señala que todo el cloruro de sodio que entra a la disolución termina como iones Na^+ y Cl^-; no existen unidades de NaCl no disociadas en la disolución.

a)

a) *b*) *c*)

Figura 4.1 Configuración para distinguir entre electrólitos y no electrólitos. La capacidad de una disolución para conducir la electricidad depende del número de iones que contenga. *a*) Una disolución de un no electrólito no contiene iones, por tanto el foco no enciende. *b*) Una disolución de un electrólito débil contiene un pequeño número de iones, y el foco enciende tenuemente. *c*) Una disolución de un electrólito fuerte contiene un gran número de iones, en consecuencia el foco enciende con gran intensidad. Las cantidades molares de los solutos disueltos son iguales en los tres casos.

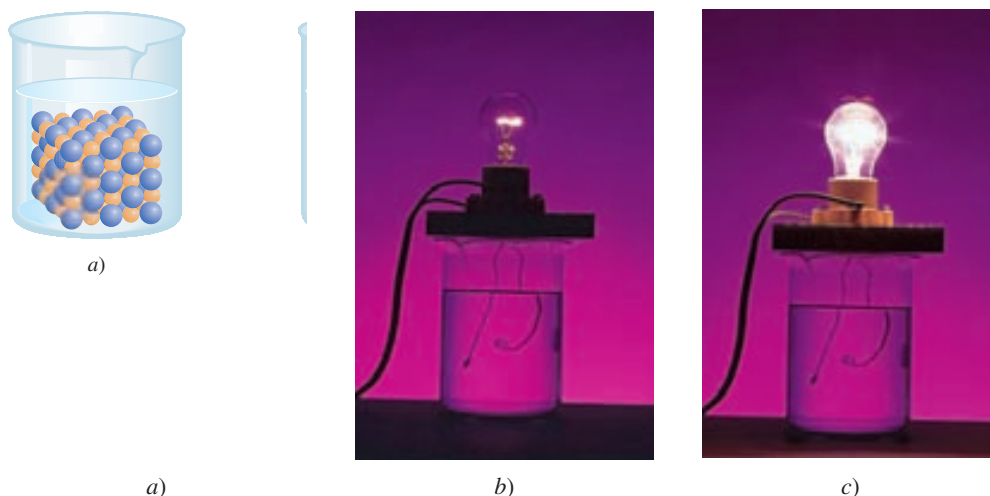



TABLA 4.1 Clasificación de solutos en disolución acuosa

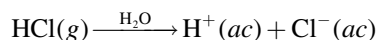
Electrólito fuerte	Electrólito débil	No electrólito
HCl	CH_3COOH	$(NH_2)_2CO$ (urea)
HNO_3	HF	CH_3OH (metanol)
$HClO_4$	HNO_2	C_2H_5OH (etanol)
H_2SO_4*	NH_3	$C_6H_{12}O_6$ (glucosa)
NaOH	H_2O†	$C_{12}H_{22}O_{11}$ (sacarosa)
$Ba(OH)_2$		
Compuestos iónicos		

* H_2SO_4 tiene dos iones H^+ ionizables.
† El agua pura es un electrólito extremadamente débil.

En la tabla 4.1 se muestran ejemplos de electrólitos fuertes, electrólitos débiles y no electrólitos. Los compuestos iónicos como el cloruro de sodio, yoduro de potasio (KI) y nitrato de calcio [$Ca(NO_3)_2$], son electrólitos fuertes. Es interesante observar que los líquidos del cuerpo humano contienen muchos electrólitos fuertes y débiles.

El agua es un disolvente de compuestos iónicos muy eficaz. Aunque el agua es una molécula eléctricamente neutra, tiene una región positiva (los átomos de H) y otra negativa (el átomo de O). Estas regiones se denominan "polos" positivo y negativo, por lo que es un disolvente *polar*. Cuando un compuesto iónico como el cloruro de sodio se disuelve en agua, se destruye la red tridimensional de iones del sólido. Los iones Na^+ y Cl^- se separan mediante la ***hidratación***, *proceso en el que un ion se ve rodeado por moléculas de agua acomodadas de manera específica*. Cada ion Na^+ se rodea de varias moléculas de agua con su polo negativo orientado hacia el catión. De igual manera, cada ion Cl^- está rodeado por varias moléculas de agua con su polo positivo orientado hacia este anión (figura 4.2). La hidratación ayuda a estabilizar los iones en disolución y evita que los cationes se combinen con los aniones.

Los ácidos y las bases también son electrólitos. Algunos ácidos, como el ácido clorhídrico (HCl) y el ácido nítrico (HNO_3), son electrólitos fuertes. Se supone que estos ácidos se ionizan completamente en agua. Por ejemplo, cuando el cloruro de hidrógeno gaseoso se disuelve en agua, forma iones H^+ y Cl^- hidratados:

$$HCl(g) \xrightarrow{H_2O} H^+(ac) + Cl^-(ac)$$

En otras palabras, *todas* las moléculas de HCl disueltas se separan en iones H^+ y Cl^- hidratados. Así, cuando escribimos HCl(*ac*), entendemos que es una disolución que únicamente tiene iones $H^+(ac)$ y $Cl^-(ac)$ y que no hay moléculas de HCl hidratadas. Por otro lado, ciertos ácidos como el ácido acético (CH_3COOH), que le confiere el sabor al vinagre, no se ionizan por completo, es decir, son electrólitos débiles. La ionización del ácido acético la representamos como

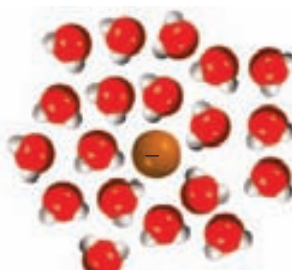
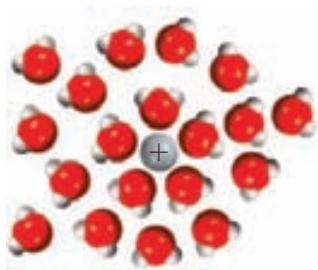
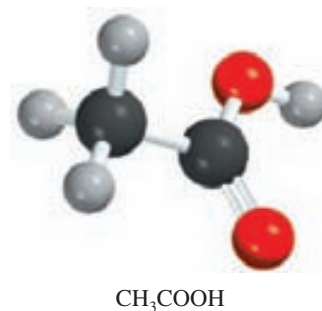
$$CH_3COOH(ac) \rightleftharpoons CH_3COO^-(ac) + H^+(ac)$$

CH_3COOH

Figura 4.2 Hidratación de los iones Na^+ y Cl^-.

donde CH_3COO^- es el ion acetato. El término *ionización* lo utilizamos para describir la separación de ácidos y bases en iones. Cuando escribimos la fórmula del ácido acético como CH_3COOH, indicamos que el protón ionizable está en el grupo COOH.

La ionización del ácido acético se escribe con doble flecha para indicar que la ***reacción*** es ***reversible***, es decir, *la reacción puede suceder en ambos sentidos*. Inicialmente, varias moléculas de CH_3COOH se separan en iones CH_3COO^- y H^+. Con el tiempo, algunos iones CH_3COO^- y H^+ vuelven a combinarse para formar moléculas de CH_3COOH. Finalmente, se llega a un estado en el que las moléculas de ácido se ionizan con la misma rapidez con la que vuelven a combinarse los iones. A este estado químico, en el que no se observa cambio neto alguno (aunque a nivel molecular continúa la actividad) se le llama *equilibrio químico*. El ácido acético es, entonces, un electrólito débil porque su ionización en agua es incompleta. En contraste, en una disolución de ácido clorhídrico los iones H^+ y Cl^- no tienden a volver a combinarse para formar HCl molecular. Por tanto, se utiliza una sola flecha para indicar que su ionización es completa.

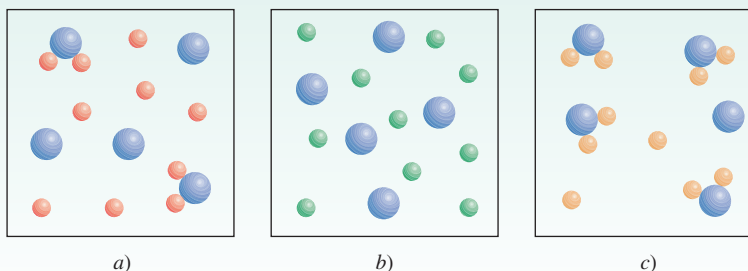
Existen diferentes tipos de equilibrio químico. En el capítulo 14 estudiaremos de nuevo este importante tema.

Revisión de conceptos

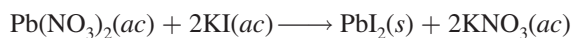
Los diagramas siguientes muestran tres compuestos disueltos en agua: *a*) AB_2, *b*) AC_2 y *c*) AD_2. ¿Cuál es el electrólito más fuerte y cuál el más débil? (Por simplicidad, las moléculas de agua no se muestran.)

a)

b)

c)

4.2 Reacciones de precipitación

La ***reacción de precipitación*** es un tipo común de reacción en disolución acuosa que *se caracteriza por la formación de un producto insoluble o precipitado*. Un ***precipitado*** es un *sólido insoluble que se separa de la disolución*. En las reacciones de precipitación por lo general participan compuestos iónicos. Por ejemplo, cuando se agrega una disolución acuosa de nitrato de plomo [$Pb(NO_3)_2$] a una disolución acuosa de yoduro de potasio (KI), se forma un precipitado amarillo de yoduro de plomo (PbI_2):

$$Pb(NO_3)_2(ac) + 2KI(ac) \longrightarrow PbI_2(s) + 2KNO_3(ac)$$

El nitrato de potasio queda en disolución. La figura 4.3 muestra el progreso de esta reacción.

La reacción anterior es un ejemplo de una ***reacción de metátesis*** (también se denomina reacción de doble desplazamiento), *una reacción que implica el intercambio de partes entre dos compuestos*. (En este caso, los cationes en los dos compuestos intercambian aniones, de manera que Pb^{2+} termina con el I^- como PbI_2 y K^+ termina con NO_3^- como KNO_3.) Como veremos más adelante, las reacciones de precipitación analizadas en este capítulo son ejemplos de reacciones de metátesis.

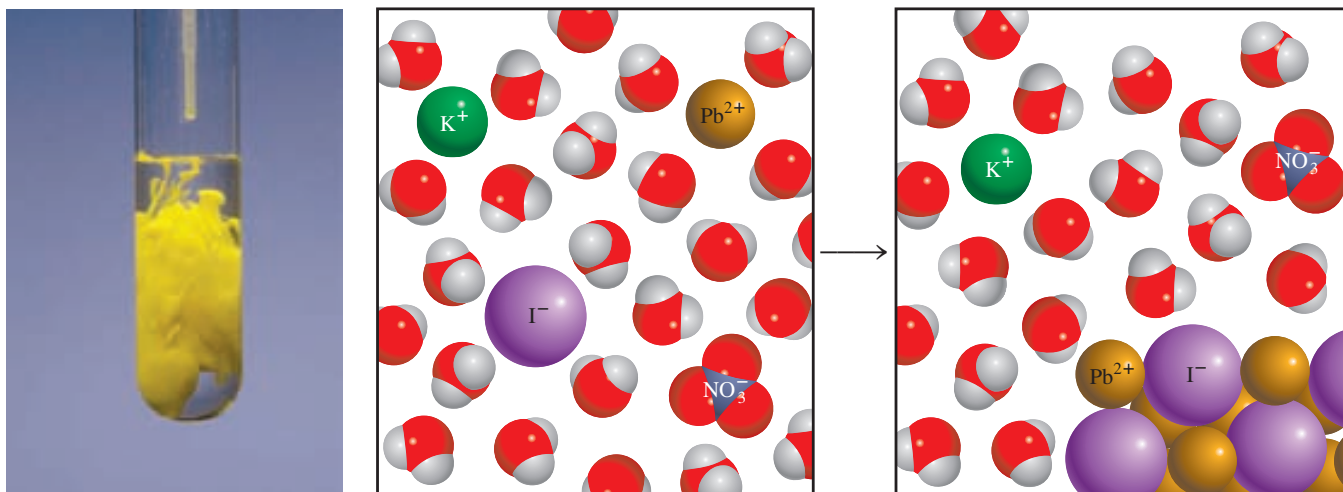



Figura 4.3 Formación de precipitado amarillo de PbI_2 al agregar una disolución de $Pb(NO_3)_2$ a una disolución de KI.

Solubilidad

¿Cómo podemos predecir la formación de un precipitado cuando se añade un compuesto a una disolución o cuando se mezclan dos disoluciones? Esto depende de la ***solubilidad*** del soluto, que se define como *la máxima cantidad de soluto que se disolverá en una cantidad dada de disolvente a una temperatura específica*. Los químicos describen a las sustancias como solubles, ligeramente solubles o insolubles en términos cualitativos. Se dice que una sustancia es soluble si se disuelve visiblemente una cantidad suficiente cuando se agrega al agua. Si no es así, la sustancia se describe como ligeramente soluble o insoluble. Aunque todos los compuestos iónicos son electrólitos fuertes, no todos tienen la misma solubilidad.

En la tabla 4.2 se clasifican algunos compuestos iónicos como solubles o insolubles. Sin embargo, conviene recordar que aun los compuestos insolubles se disuelven en cierto grado. En la figura 4.4 se muestran varios precipitados.

TABLA 4.2 Reglas de solubilidad para compuestos iónicos comunes en agua a 25°C

Compuestos solubles	Excepciones
Compuestos que contienen iones de metales alcalinos (Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+) y el ion amonio (NH_4^+)	
Nitratos (NO_3^-), bicarbonatos (HCO_3^-) y cloratos (ClO_3^-)	
Halogenuros (Cl^-, Br^-, I^-)	Halogenuros de Ag^+, Hg_2^{2+} y Pb^{2+}
Sulfatos (SO_4^{2-})	Sulfatos de Ag^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Hg_2^{2+} y Pb^{2+}
Compuestos insolubles	**Excepciones**
Carbonatos (CO_3^{2-}), fosfatos (PO_4^{3-}), cromatos (CrO_4^{2-}) y sulfuros (S^{2-})	Compuestos que contienen iones de metales alcalinos y el ion amonio
Hidróxidos (OH^-)	Compuestos que contienen iones de metales alcalinos y el ion Ba^{2+}

Figura 4.4 Aparición de algunos precipitados. De izquierda a derecha: CdS, PbS, $Ni(OH)_2$ y $Al(OH)_3$.

En el ejemplo 4.1 se aplican las reglas de solubilidad descritas en la tabla 4.2.

EJEMPLO 4.1

Clasifique los siguientes compuestos iónicos como solubles o insolubles: *a*) sulfato de plata (Ag_2SO_4), *b*) carbonato de calcio ($CaCO_3$), *c*) fosfato de sodio (Na_3PO_4).

Estrategia Aunque no es necesario memorizar las solubilidades de los compuestos, debe tener presentes las siguientes reglas útiles: todos los compuestos iónicos que contienen cationes de metales alcalinos, el ion amonio y los iones nitrato, bicarbonato y clorato son solubles. Para otros compuestos será necesario recurrir a la tabla 4.2.

Solución *a*) De acuerdo con la tabla 4.2, el Ag_2SO_4 es insoluble.
b) Éste es un carbonato y el Ca es un metal del grupo 2A; por tanto, el $CaCO_3$ es insoluble.
c) El sodio es un metal alcalino (grupo 1A), por tanto el Na_3PO_4 es soluble.

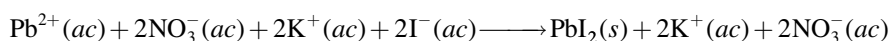
Problemas similares: 4.19, 4.20.

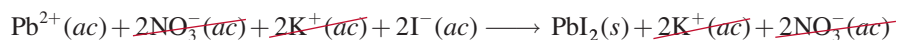
Ejercicio de práctica Clasifique los siguientes compuestos iónicos como solubles o insolubles; *a*) CuS, *b*) $Ca(OH)_2$, *c*) $Zn(NO_3)_2$.

Ecuaciones moleculares, ecuaciones iónicas y ecuaciones iónicas netas

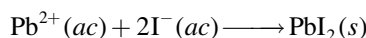
La ecuación que describe la precipitación del yoduro de plomo(II) de la página 124 se denomina ***ecuación molecular*** porque *las fórmulas de los compuestos están escritas como si todas las especies existieran como moléculas o entidades completas.* Una ecuación molecular es útil porque aclara la identidad de los reactivos [es decir, nitrato de plomo(II) y yoduro de potasio]. Si quisiéramos llevar a cabo esta reacción en el laboratorio, ésta es la ecuación molecular que deberíamos utilizar. Sin embargo, una ecuación molecular no describe con exactitud lo que en realidad está sucediendo en la disolución.

Como se señaló antes, cuando los compuestos iónicos se disuelven en agua, se separan por completo en los cationes y aniones que los componen. Por ello, para que las ecuaciones se apeguen más a la realidad, deberán indicar la disociación de los compuestos iónicos en sus iones. Así, en la reacción entre yoduro de potasio y nitrato de plomo(II) escribiríamos:

$$Pb^{2+}(ac) + 2NO_3^-(ac) + 2K^+(ac) + 2I^-(ac) \longrightarrow PbI_2(s) + 2K^+(ac) + 2NO_3^-(ac)$$

Esta ecuación ejemplifica una ***ecuación iónica***, en la que se *muestran las especies disueltas como iones libres*. Para saber si se puede formar un precipitado a partir de esta disolución, primero combinamos el catión y el anión de los diferentes compuestos; es decir, PbI_2 y KNO_3. De acuerdo con la tabla 4.2, PbI_2 es un compuesto insoluble y KNO_3 es soluble. Por tanto, el KNO_3 disuelto permanece en disolución al separarse los iones K^+ y NO_3^-, los cuales se denominan ***iones espectadores***, o *iones que no participan en la reacción global*. Debido a que los iones espectadores aparecen en ambos lados de una ecuación, se pueden eliminar de la ecuación iónica

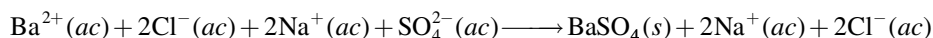
$$Pb^{2+}(ac) + \cancel{2NO_3^-(ac)} + \cancel{2K^+(ac)} + 2I^-(ac) \longrightarrow PbI_2(s) + \cancel{2K^+(ac)} + \cancel{2NO_3^-(ac)}$$

Por último, escribimos la ***ecuación iónica neta***, que *sólo muestra las especies que realmente participan en la reacción*:

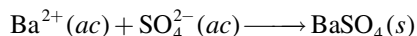
$$Pb^{2+}(ac) + 2I^-(ac) \longrightarrow PbI_2(s)$$

Figura 4.5 Formación del precipitado de $BaSO_4$.

En otro ejemplo, observamos que cuando se agrega una disolución acuosa de cloruro de bario ($BaCl_2$) a una disolución de sulfato de sodio (Na_2SO_4), se forma un precipitado blanco (figura 4.5). Si se analiza como una reacción de metátesis, los productos son $BaSO_4$ y NaCl. En la tabla 4.2 observamos que sólo el $BaSO_4$ es insoluble, por tanto escribimos la ecuación molecular para esta reacción así

$$BaCl_2(ac) + Na_2SO_4(ac) \longrightarrow BaSO_4(s) + 2NaCl(ac)$$

La ecuación iónica para la reacción es

$$Ba^{2+}(ac) + 2Cl^-(ac) + 2Na^+(ac) + SO_4^{2-}(ac) \longrightarrow BaSO_4(s) + 2Na^+(ac) + 2Cl^-(ac)$$

Al cancelar los iones espectadores (Na^+ y Cl^-) en ambos lados de la ecuación, obtenemos la ecuación iónica neta

$$Ba^{2+}(ac) + SO_4^{2-}(ac) \longrightarrow BaSO_4(s)$$

Los siguientes cuatro pasos resumen el procedimiento para escribir ecuaciones iónicas y ecuaciones iónicas netas:

1. Escriba una ecuación molecular balanceada para la reacción, mediante las fórmulas correctas para los compuestos iónicos de reactivos y productos. Con base en la tabla 4.2, decida cuál de los productos es insoluble y por tanto aparecerá como un precipitado.
2. Escriba la ecuación iónica de la reacción. El compuesto que no aparece como precipitado debe presentarse como iones libres.
3. Identifique y cancele los iones espectadores en ambos lados de la ecuación para escribir la ecuación iónica neta de la reacción.
4. Verifique que las cargas y número de átomos estén balanceados en la ecuación iónica neta.

Estos pasos se aplican en el ejemplo 4.2.

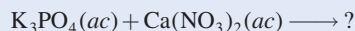
EJEMPLO 4.2

Prediga lo que sucede cuando una disolución de fosfato de potasio (K_3PO_4) se mezcla con una disolución de nitrato de calcio [$Ca(NO_3)_2$]. Escriba una ecuación iónica neta para la reacción.

Precipitado formado por la reacción entre $K_3PO_4(ac)$ y $Ca(NO_3)_2(ac)$.

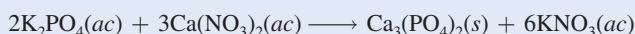
(*continúa*)

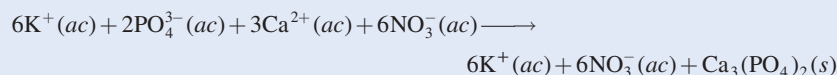
Estrategia Es aconsejable escribir primero la ecuación sin balancear, de acuerdo con la información proporcionada

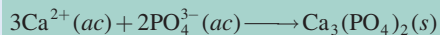
$$K_3PO_4(ac) + Ca(NO_3)_2(ac) \longrightarrow ?$$

¿Qué sucede cuando los compuestos iónicos se disuelven en el agua? ¿Qué iones se forman a partir de la disociación de K_3PO_4 y $Ca(NO_3)_2$? ¿Qué sucede cuando los cationes se encuentran con los aniones en disolución?

Solución En disolución, el K_3PO_4 se disocia en iones K^+ y PO_4^{3-} y el $Ca(NO_3)_2$ se disocia en iones Ca^{2+} y NO_3^-. De acuerdo con la tabla 4.2, los iones de calcio (Ca^{2+}) y los iones fosfato PO_4^{3-} formarán un compuesto insoluble, el fosfato de calcio [$Ca_3(PO_4)_2$], en tanto que el otro producto, KNO_3, es soluble y permanece en disolución. Por tanto, es una reacción de precipitación. Seguiremos paso a paso el procedimiento que se acaba de describir.

Paso 1: La ecuación molecular balanceada para esta reacción es

$$2K_2PO_4(ac) + 3Ca(NO_3)_2(ac) \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2(s) + 6KNO_3(ac)$$

Paso 2: Para escribir la ecuación iónica, los compuestos solubles se muestran como iones disociados:

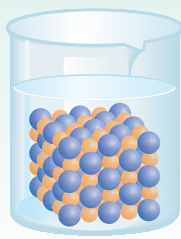
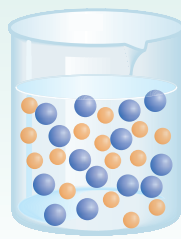
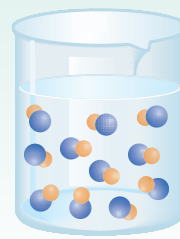
$$6K^+(ac) + 2PO_4^{3-}(ac) + 3Ca^{2+}(ac) + 6NO_3^-(ac) \longrightarrow 6K^+(ac) + 6NO_3^-(ac) + Ca_3(PO_4)_2(s)$$

Paso 3: Al cancelar los iones espectadores (K^+ y NO_3^-) en cada lado de la ecuación, obtenemos la ecuación iónica neta:

$$3Ca^{2+}(ac) + 2PO_4^{3-}(ac) \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2(s)$$

Paso 4: Observe que debido a que primero balanceamos la ecuación molecular, la ecuación iónica neta queda balanceada en términos del número de átomos en ambos lados de la ecuación, y la cantidad de cargas positivas (+6) y negativas (–6) en el lado izquierdo es la misma.

Problemas similares: 4.21, 4.22.

Ejercicio de práctica Prediga el precipitado que se forma al mezclar una disolución de $Al(NO_3)_3$ con una disolución NaOH. Escriba la ecuación iónica neta para la reacción.

Revisión de conceptos

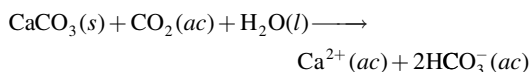
¿Cuál de los diagramas siguientes describe fielmente la reacción entre $Ca(NO_3)_2(ac)$ y $Na_2CO_3(ac)$? Por simplicidad, sólo se muestran los iones Ca^{2+} (amarillo) y CO_3^{2-} (azul).

a) *b)* *c)*

En la sección Química en acción de la página 129, se estudian algunos problemas prácticos relacionados con las reacciones de precipitación.

QUÍMICA *en acción*

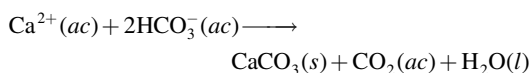
Una reacción de precipitación indeseable

La piedra caliza ($CaCO_3$) y la dolomita ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$), dispersas en la superficie de la Tierra, con frecuencia ingresan a los mantos acuíferos. De acuerdo con la tabla 4.2, el carbonato de calcio es insoluble en agua. No obstante, en presencia del dióxido de carbono disuelto (de la atmósfera), el carbonato de calcio se convierte en bicarbonato de calcio soluble [$Ca(HCO_3)_2$]:

$$CaCO_3(s) + CO_2(ac) + H_2O(l) \longrightarrow Ca^{2+}(ac) + 2HCO_3^-(ac)$$

donde HCO_3^- es el ion bicarbonato.

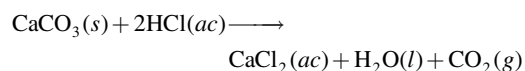
El agua que contiene iones Ca^{2+}, Mg^{2+}, o ambos, se conoce como *agua dura*, y el agua que carece de estos iones se denomina *agua blanda*. El agua dura no es adecuada para usos domésticos ni industriales.

Cuando el agua que contiene iones de Ca^{2+} y HCO_3^- se calienta o se lleva a ebullición, la reacción de disolución se invierte para producir el precipitado $CaCO_3$

$$Ca^{2+}(ac) + 2HCO_3^-(ac) \longrightarrow CaCO_3(s) + CO_2(ac) + H_2O(l)$$

y se libera dióxido de carbono gaseoso:

$$CO_2(ac) \longrightarrow CO_2(g)$$

El carbonato de calcio sólido que se forma de esta manera es el principal componente de los depósitos que se acumulan en los calentadores de agua, tuberías y cafeteras. Una delgada capa de depósito reduce la transferencia de calor y la eficacia y durabilidad de los calentadores de agua, tuberías y aparatos. En las tuberías domésticas de agua caliente el flujo del agua se puede restringir o bloquear por completo. Un método sencillo que los plomeros utilizan para remover estos depósitos es agregar una pequeña cantidad de ácido clorhídrico, el cual reacciona con el $CaCO_3$ (y por tanto disuelve):

$$CaCO_3(s) + 2HCl(ac) \longrightarrow CaCl_2(ac) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

De esta forma, $CaCO_3$ se convierte en $CaCl_2$ soluble.

Los depósitos de los calentadores casi obstruyen por completo esta tubería de agua caliente. Estos depósitos están compuestos en su mayor parte por $CaCO_3$ y un poco de $MgCO_3$.

4.3 Reacciones ácido-base

Los ácidos y las bases son tan comunes como la aspirina y la leche de magnesia, aunque mucha gente desconozca sus nombres químicos: ácido acetilsalicílico (aspirina) e hidróxido de magnesio (leche de magnesia). Además de ser la base de muchos productos medicinales y domésticos, la química de ácidos y bases es importante en los procesos industriales y es fundamental en los sistemas biológicos. Antes de estudiar las reacciones ácido-base, necesitamos conocer las propiedades de los ácidos y de las bases.

Propiedades generales de ácidos y bases

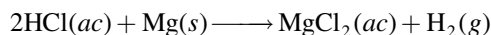
En la sección 2.7 definimos a los ácidos como sustancias que se ionizan en agua para formar iones H^+ y a las bases como sustancias que se ionizan en agua para formar iones OH^-. El quí-

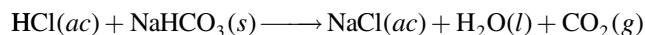
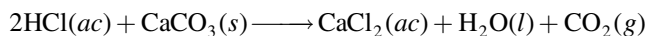
Figura 4.6 Un pedazo de tiza para pizarrón, compuesta principalmente por $CaCO_3$, reacciona con ácido clorhídrico.

mico sueco Svante Arrhenius[1] formuló estas definiciones a finales del siglo XIX para clasificar a las sustancias cuyas propiedades en disolución acuosa eran bien conocidas.

Ácidos

- Los ácidos tienen sabor agrio; por ejemplo, el vinagre debe su sabor al ácido acético, y los limones y otros frutos cítricos contienen ácido cítrico.
- Los ácidos ocasionan cambios de color en los pigmentos vegetales; por ejemplo, cambian el color del papel tornasol de azul a rojo.
- Los ácidos reaccionan con algunos metales, como zinc, magnesio o hierro para producir hidrógeno gaseoso. Una reacción típica es la que sucede entre el ácido clorhídrico y el magnesio:

$$2\mathrm{HCl}(ac) + \mathrm{Mg}(s) \longrightarrow \mathrm{MgCl_2}(ac) + \mathrm{H_2}(g)$$

- Los ácidos reaccionan con los carbonatos y bicarbonatos, como Na_2CO_3, $CaCO_3$ y $NaHCO_3$, para formar dióxido de carbono gaseoso (figura 4.6). Por ejemplo,

$$2\mathrm{HCl}(ac) + \mathrm{CaCO_3}(s) \longrightarrow \mathrm{CaCl_2}(ac) + \mathrm{H_2O}(l) + \mathrm{CO_2}(g)$$
$$\mathrm{HCl}(ac) + \mathrm{NaHCO_3}(s) \longrightarrow \mathrm{NaCl}(ac) + \mathrm{H_2O}(l) + \mathrm{CO_2}(g)$$

- Las disoluciones acuosas de los ácidos conducen la electricidad.

Bases

- Tienen sabor amargo.
- Se sienten resbaladizas; por ejemplo, los jabones, que contienen bases, muestran esta propiedad.
- Producen cambios de color en los colorantes vegetales; por ejemplo, cambian el color del papel tornasol de rojo a azul.
- Las disoluciones acuosas de las bases conducen la electricidad.

Ácidos y bases de Brønsted

Las definiciones de Arrhenius de ácidos y bases son limitadas en el sentido de que sólo se aplican a disoluciones acuosas. En 1932, el químico danés Johannes Brønsted[2] propuso una definición más amplia de ácidos y bases que no requiere que estén en disolución acuosa. Un ***ácido de Brønsted*** es *un donador de protones*, y una ***base de Brønsted*** es *un aceptor de protones*. Observe que las definiciones de Brønsted no requieren ácidos y bases para estar en disolución acuosa.

El ácido clorhídrico es un ácido de Brønsted puesto que dona un protón al agua:

$$\mathrm{HCl}(ac) \longrightarrow \mathrm{H^+}(ac) + \mathrm{Cl^-}(ac)$$

Observe que el ion H^+ es un átomo de hidrógeno que perdió su electrón, es decir, sólo es un protón. El tamaño de un protón es alrededor de 10^{-15} m, en tanto que el diámetro de un átomo o ion promedio es de 10^{-10} m. Con un tamaño tan pequeño, esta partícula cargada no puede existir como una entidad aislada en una disolución acuosa debido a su fuerte atracción por el polo

[1] Svante August Arrhenius (1859-1927). Químico sueco. Arrhenius hizo importantes contribuciones al estudio de la cinética química y de disoluciones de electrólitos. También especuló acerca de que la vida en la Tierra llegó de otros planetas, teoría que hoy se conoce como *panspermia*. Arrhenius recibió el premio Nobel de Química en 1903.

[2] Johannes Nicolaus Brønsted (1879-1947). Químico danés. Además de su teoría de ácidos y bases, Brønsted trabajó en termodinámica y en la separación de los isótopos de mercurio. En algunos textos, los ácidos y bases de Brønsted se denominan ácidos y bases Brønsted-Lowry. Thomas Martin Lowry (1874-1936) fue un químico inglés. Brønsted y Lowry desarrollaron de manera independiente la misma teoría relativa a los ácidos y bases en 1923.

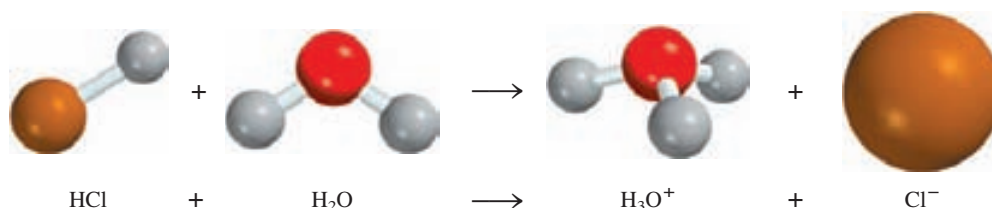
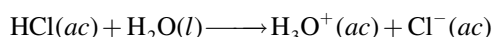



Figura 4.7 Ionización de HCl en agua para formar el ion hidronio y el ion cloruro.

negativo del H_2O (el átomo de O). Por consiguiente, el protón existe en forma hidratada, como se muestra en la figura 4.7. Así, la ionización del ácido clorhídrico deberá escribirse como

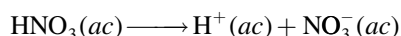
$$HCl(ac) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(ac) + Cl^-(ac)$$

El *protón hidratado H_3O^+* se denomina ***ion hidronio***. Esta ecuación muestra una reacción en la cual un ácido de Brønsted (HCl) dona un protón a una base de Brønsted (H_2O).

Los experimentos han demostrado que el ion hidronio se sigue hidratando, de manera que puede tener asociadas varias moléculas de agua. Como las propiedades ácidas del protón no se alteran por el grado de hidratación, por conveniencia en este texto se usará $H^+(ac)$ para representar al protón hidratado, aunque la notación H_3O^+ es más cercana a la realidad. Recuerde que las dos notaciones representan la misma especie en disolución acuosa.

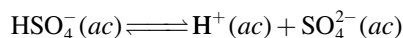
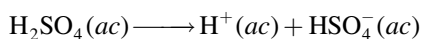
Mapa del potencial electrostático del ion H_3O^+. En la representación de espectro de color, la parte de la región más rica en electrones es roja y la región más pobre en electrones es azul.

Entre los ácidos comúnmente utilizados en el laboratorio se encuentran el ácido clorhídrico (HCl), el ácido nítrico (HNO_3), el ácido acético (CH_3COOH), el ácido sulfúrico (H_2SO_4) y el ácido fosfórico (H_3PO_4). Los tres primeros son ***ácidos monopróticos***, es decir, *cada unidad de ácido libera un ion hidrógeno tras la ionización*:

$$HCl(ac) \longrightarrow H^+(ac) + Cl^-(ac)$$
$$HNO_3(ac) \longrightarrow H^+(ac) + NO_3^-(ac)$$
$$CH_3COOH(ac) \rightleftharpoons CH_3COO^-(ac) + H^+(ac)$$

En la mayoría de los casos los ácidos inician con H en la fórmula o tienen un grupo COOH.

Como se mencionó antes, el ácido acético es un electrólito débil debido a que su ionización es incompleta (obsérvese la doble flecha). Por esta razón se dice que es un ácido débil (vea la tabla 4.1). Por otro lado, el HCl y el HNO_3 son ácidos fuertes porque son electrólitos fuertes, por lo que se ionizan completamente en disolución (observe el uso de las flechas sencillas).

El ácido sulfúrico (H_2SO_4) es un ***ácido diprótico*** porque *cada unidad del ácido produce dos iones H^+*, en dos etapas:

$$H_2SO_4(ac) \longrightarrow H^+(ac) + HSO_4^-(ac)$$
$$HSO_4^-(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + SO_4^{2-}(ac)$$

El H_2SO_4 es un electrólito fuerte o ácido fuerte (la primera etapa de ionización es completa), pero el HSO_4^- es un ácido débil o electrólito débil, y se requiere una doble flecha para representar su ionización incompleta.

Existen relativamente pocos ***ácidos tripróticos***, los cuales *producen tres iones H^+*. El ácido triprótico mejor conocido es el ácido fosfórico, cuyas ionizaciones son

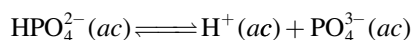
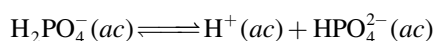
$$H_3PO_4(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + H_2PO_4^-(ac)$$
$$H_2PO_4^-(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + HPO_4^{2-}(ac)$$
$$HPO_4^{2-}(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + PO_4^{3-}(ac)$$

En este caso, las tres especies (H_3PO_4, $H_2PO_4^-$ y HPO_4^{2-}) son ácidos débiles y se utilizan dobles flechas para representar cada etapa de ionización. Los aniones como $H_2PO_4^-$ y HPO_4^{2-} están presentes en disoluciones acuosas de fosfatos, como NaH_2PO_4 y Na_2HPO_4. En la tabla 4.3 se muestran algunos ácidos fuertes y débiles comunes.

TABLA 4.3

Algunos ácidos fuertes y débiles comunes

Ácidos fuertes	
Ácido clorhídrico	HCl
Ácido bromhídrico	HBr
Ácido yodhídrico	HI
Ácido nítrico	HNO_3
Ácido sulfúrico	H_2SO_4
Ácido perclórico	$HClO_4$
Ácidos débiles	
Ácido fluorhídrico	HF
Ácido nitroso	HNO_2
Ácido fosfórico	H_3PO_4
Ácido acético	CH_3COOH

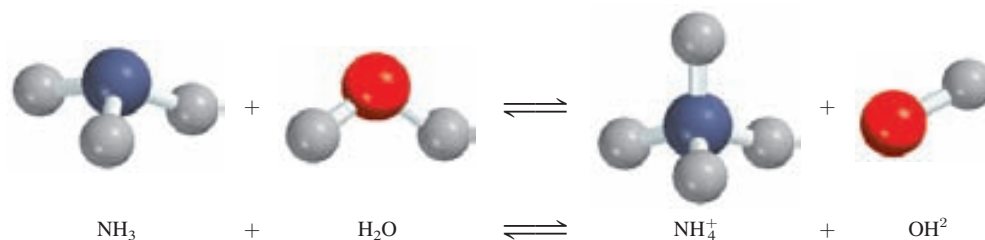
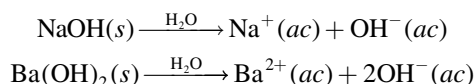
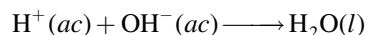



Figura 4.8 Ionización del amoniaco en agua para formar el ion amonio y el ion hidróxido.

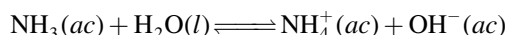
En la tabla 4.1 se muestra que el hidróxido de sodio (NaOH) y el hidróxido de bario [$Ba(OH)_2$] son electrólitos fuertes. Esto significa que en disolución están completamente ionizados:

$$NaOH(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(ac) + OH^-(ac)$$
$$Ba(OH)_2(s) \xrightarrow{H_2O} Ba^{2+}(ac) + 2OH^-(ac)$$

Observe que esta botella de amoniaco acuoso está etiquetada erróneamente.

El ion OH^- puede aceptar un protón en la siguiente forma:

$$H^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O(l)$$

Por tanto, el ion OH^- es una base de Brønsted.

El amoniaco (NH_3) se clasifica como base de Brønsted porque puede aceptar un ion H^+ (figura 4.8):

$$NH_3(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac)$$

El amoniaco es un electrólito débil (y por tanto una base débil) porque sólo una pequeña fracción de las moléculas de NH_3 disueltas reacciona con agua para formar los iones NH_4^+ y OH^-.

La base fuerte que más se utiliza en el laboratorio es el hidróxido de sodio. Es barata y soluble. (De hecho, todos los hidróxidos de metales alcalinos son solubles.) La base débil que más se utiliza en el laboratorio es la disolución acuosa de amoniaco, a la que en ocasiones se llama erróneamente hidróxido de amonio, ya que no hay evidencia que demuestre la existencia de la especie NH_4OH. Todos los elementos del grupo 2A forman hidróxidos del tipo $M(OH)_2$, donde M denota un metal alcalinotérreo. De estos hidróxidos, sólo el $Ba(OH)_2$ es soluble. Los hidróxidos de magnesio y de calcio se utilizan en medicina y en la industria. Los hidróxidos de otros metales, como $Al(OH)_3$ y $Zn(OH)_2$ son insolubles y se utilizan como bases.

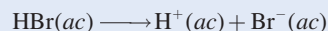
En el ejemplo 4.3 se clasifican las sustancias como ácidos o bases de Brønsted.

EJEMPLO 4.3

Clasifique cada una de las siguientes especies como un ácido o una base de Brønsted: *a*) HBr, *b*) NO_2^-, *c*) HCO_3^-.

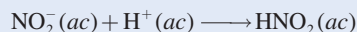
Estrategia ¿Qué caracteriza a un ácido de Brønsted? ¿Contiene al menos un átomo de H? Salvo el amoniaco, la mayoría de las bases de Brønsted que usted encontrará hasta esta etapa son aniones.

Solución *a*) Sabemos que HCl es un ácido. Debido a que tanto el Br como el Cl son halógenos (grupo 7A), esperamos que el HBr, al igual que el HCl, se ionicen en agua como sigue:

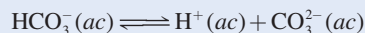
$$HBr(ac) \longrightarrow H^+(ac) + Br^-(ac)$$

Por tanto, HBr es un ácido de Brønsted.

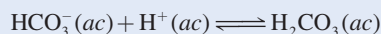
(*continúa*)

b) El ion nitrito en disolución puede aceptar un protón para formar ácido nitroso:

$$NO_2^-(ac) + H^+(ac) \longrightarrow HNO_2(ac)$$

Esta propiedad hace al NO_2^- una base de Brønsted.

c) El ion bicarbonato es un ácido de Brønsted porque se ioniza en disolución de la siguiente manera:

$$HCO_3^-(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + CO_3^{2-}(ac)$$

También es una base de Brønsted porque puede aceptar un protón para formar ácido carbónico:

$$HCO_3^-(ac) + H^+(ac) \rightleftharpoons H_2CO_3(ac)$$

Comentario Se dice que la especie HCO_3^- es un *anfótero* porque posee ambas propiedades, ácidas y básicas. La doble flecha indica que ambas reacciones son reversibles.

Ejercicio de práctica Clasifique cada una de las siguientes especies como un ácido o una base de Brønsted: *a*) SO_4^{2-}, *b*) HI.

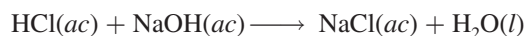
Problemas similares: 4.31, 4.32.

Neutralización ácido-base

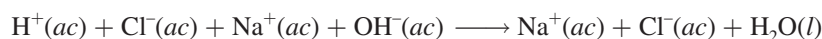
Una ***reacción de neutralización*** es *una reacción entre un ácido y una base*. Generalmente, en las reacciones acuosas ácido-base se forma agua y una ***sal***, que es *un compuesto iónico formado por un catión distinto del* H^+ *y un anión distinto del* OH^- *u* O^{2-}:

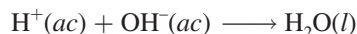
$$\text{ácido} + \text{base} \longrightarrow \text{sal} + \text{agua}$$

La sustancia conocida como sal de mesa, NaCl, es producto de la reacción ácido-base

$$HCl(ac) + NaOH(ac) \longrightarrow NaCl(ac) + H_2O(l)$$

Por lo general, las reacciones ácido-base se completan.

Sin embargo, puesto que tanto el ácido como la base son electrólitos fuertes, están completamente ionizados en la disolución. La ecuación iónica es

$$H^+(ac) + Cl^-(ac) + Na^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow Na^+(ac) + Cl^-(ac) + H_2O(l)$$

Por tanto, la reacción se puede representar mediante la ecuación iónica neta

$$H^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O(l)$$

Tanto el Na^+ como el Cl^- son iones espectadores.

Si en la reacción anterior se hubiera iniciado con iguales cantidades molares del ácido y de la base, al final de la reacción únicamente se tendría una sal y no habría ácido o base remanentes. Ésta es una característica de las reacciones de neutralización ácido-base.

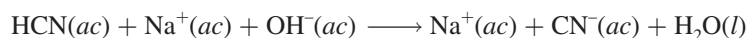
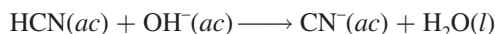
Una reacción entre un ácido débil como el ácido cianhídrico (HCN) y una base fuerte es

$$HCN(ac) + NaOH(ac) \longrightarrow NaCN(ac) + H_2O(l)$$

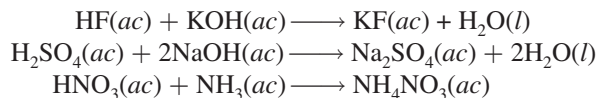
Debido a que el HCN es un ácido débil, no se ioniza de manera perceptible en disolución. Por tanto, la ecuación iónica se escribe como

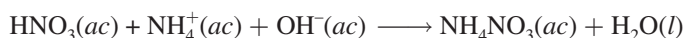
$$HCN(ac) + Na^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow Na^+(ac) + CN^-(ac) + H_2O(l)$$

y la ecuación iónica neta es

$$HCN(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow CN^-(ac) + H_2O(l)$$

Observe que sólo el Na^+ es un ion espectador; OH^- y CN^- no lo son.

Los siguientes ejemplos también son reacciones de neutralización ácido-base, representadas por las ecuaciones moleculares:

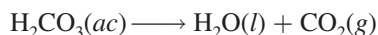
$$HF(ac) + KOH(ac) \longrightarrow KF(ac) + H_2O(l)$$
$$H_2SO_4(ac) + 2NaOH(ac) \longrightarrow Na_2SO_4(ac) + 2H_2O(l)$$
$$HNO_3(ac) + NH_3(ac) \longrightarrow NH_4NO_3(ac)$$

La última ecuación se ve distinta porque no muestra al agua como producto. Sin embargo, si el $NH_3(ac)$ se expresa como $NH_4^+(ac)$ y $OH^-(ac)$, como se mencionó antes, la ecuación se convierte en

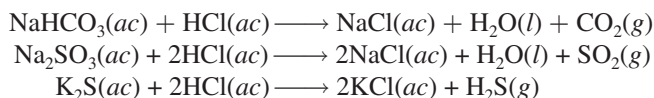
$$HNO_3(ac) + NH_4^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow NH_4NO_3(ac) + H_2O(l)$$

Reacciones ácido-base que originan la formación de gases

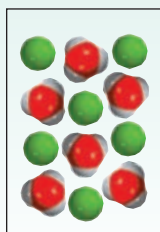
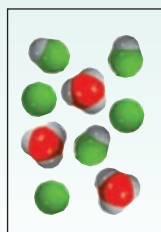
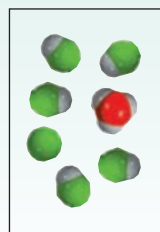
Ciertas sales, como los carbonatos (que contienen el ion CO_3^{2-}), los bicarbonatos (que contienen el ion HCO_3^-), los sulfitos (que contienen el ion SO_3^{2-}), y los sulfuros (que contienen el ion S^{2-}) reaccionan con ácidos para formar productos gaseosos. Por ejemplo, la ecuación molecular para la reacción entre el carbonato de sodio (Na_2CO_3) y HCl(*ac*) es (vea la figura 4.6)

$$Na_2CO_3(ac) + 2HCl(ac) \longrightarrow 2NaCl(ac) + H_2CO_3(ac)$$

El ácido carbónico es inestable y si está presente en disolución en concentraciones suficientes se descompone como sigue:

$$H_2CO_3(ac) \longrightarrow H_2O(l) + CO_2(g)$$

Reacciones similares que implican a las otras sales mencionadas son

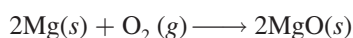
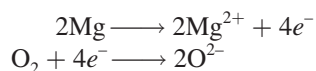
$$NaHCO_3(ac) + HCl(ac) \longrightarrow NaCl(ac) + H_2O(l) + CO_2(g)$$
$$Na_2SO_3(ac) + 2HCl(ac) \longrightarrow 2NaCl(ac) + H_2O(l) + SO_2(g)$$
$$K_2S(ac) + 2HCl(ac) \longrightarrow 2KCl(ac) + H_2S(g)$$

Revisión de conceptos

¿Cuál de los siguientes diagramas es una mejor representación de un ácido débil? ¿De un ácido muy débil? ¿De un ácido fuerte? El protón está presente en el agua en forma de ion hidronio. Todos los ácidos son monopróticos. (Por simplicidad, no se muestran las moléculas de agua).

a)

b)

c)

4.4 Reacciones de oxidación-reducción

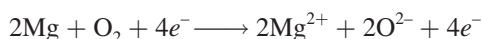
En tanto que las reacciones ácido-base se caracterizan por un proceso de transferencia de protones, las ***reacciones de oxidación-reducción***, o ***reacciones redox***, se consideran como *reacciones de transferencia de electrones*. Las reacciones de oxidación-reducción forman una parte importante del mundo que nos rodea. Comprenden desde la combustión de combustibles fósiles hasta la acción de los blanqueadores domésticos. Asimismo, la mayoría de los elementos metálicos y no metálicos se obtienen a partir de sus minerales por procesos de oxidación o de reducción.

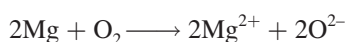
Muchas reacciones redox importantes se llevan a cabo en agua, pero esto no implica que todas las reacciones redox sucedan en medio acuoso. Este tema comienza con una reacción en la cual dos elementos se combinan para formar un compuesto. Considere la formación del óxido de magnesio (MgO) a partir del magnesio y el oxígeno (figura 4.9):

$$2\text{Mg}(s) + \text{O}_2\,(g) \longrightarrow 2\text{MgO}(s)$$

El óxido de magnesio (MgO) es un compuesto iónico formado por iones Mg^{2+} y O^{2-}. En esta reacción, dos átomos de Mg ceden o transfieren cuatro electrones a dos átomos de O (en el O_2). Por conveniencia, este proceso se visualiza como en dos etapas, una implica la pérdida de cuatro electrones de parte de los dos átomos de Mg, y la otra, la ganancia de los cuatro electrones por una molécula de O_2:

Tenga presente que en una semirreacción de oxidación los electrones figuran como el producto, y en una semirreacción de reducción los electrones figuran como el reactivo.

$$2\text{Mg} \longrightarrow 2\text{Mg}^{2+} + 4e^-$$
$$\text{O}_2 + 4e^- \longrightarrow 2\text{O}^{2-}$$

Cada una de estas etapas se denomina ***semirreacción***, y *explícitamente muestra los electrones transferidos en la reacción redox*. La suma de las semirreacciones produce la reacción global:

$$2\text{Mg} + \text{O}_2 + 4e^- \longrightarrow 2\text{Mg}^{2+} + 2\text{O}^{2-} + 4e^-$$

o si se cancelan los electrones que aparecen en ambos lados de la ecuación,

$$2\text{Mg} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{Mg}^{2+} + 2\text{O}^{2-}$$

Por último, los iones Mg^{2+} y O^{2-} se combinan para formar MgO:

$$2\text{Mg}^{2+} + 2\text{O}^{2-} \longrightarrow 2\text{MgO}$$

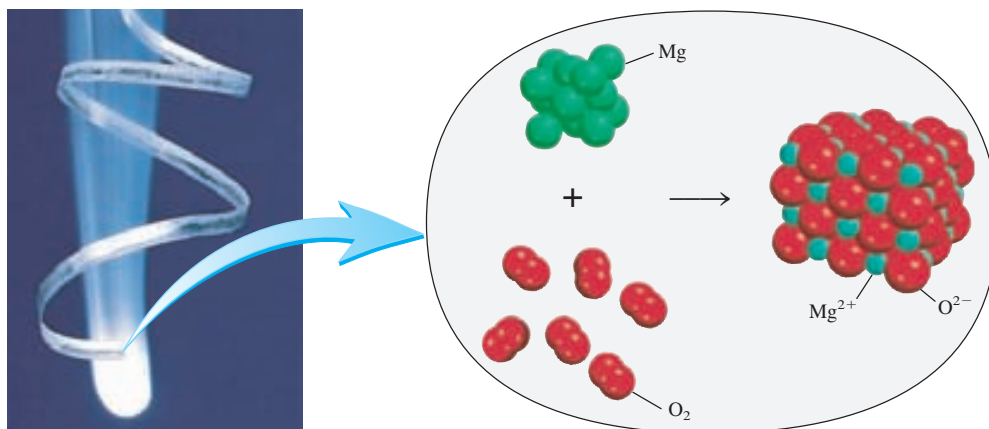
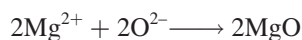



Figura 4.9 El magnesio entra en combustión con el oxígeno para formar óxido de magnesio.

Una mnemotecnia útil para redox es OEPREG: la Oxidación Es Pérdida (de electrones) y la Reducción Es Ganancia (de electrones).

Los agentes oxidantes siempre se reducen y los agentes reductores siempre se oxidan. Este enunciado puede resultar un poco confuso, pero es simplemente consecuencia de las definiciones de ambos procesos.

El término ***reacción de oxidación*** se refiere a la *semirreacción que implica la pérdida de electrones*. En la antigüedad, los químicos empleaban el término "oxidación" para expresar la combinación de elementos con oxígeno. Sin embargo, actualmente tiene un significado más amplio, ya que también incluye reacciones en las que no participa el oxígeno. Una ***reacción de reducción*** es una *semirreacción que implica una ganancia de electrones*. En la formación del óxido de magnesio, el magnesio se oxida. Se dice que actúa como ***agente reductor*** porque *dona electrones* al oxígeno y hace que se reduzca. El oxígeno se reduce y actúa como un ***agente oxidante*** porque *acepta electrones* del magnesio y hace que éste se oxide. Observe que la magnitud de la oxidación en una reacción redox debe ser igual a la magnitud de la reducción, es decir, el número de electrones que pierde un agente reductor debe ser igual al número de electrones ganados por un agente oxidante.

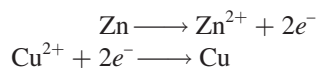
El proceso de transferencia de electrones es más notorio en unas reacciones redox que en otras. Cuando se agrega zinc metálico a una disolución que contiene sulfato de cobre(II) ($CuSO_4$), el zinc reduce al Cu^{2+} al donarle dos electrones:

$$Zn(s) + CuSO_4(ac) \longrightarrow ZnSo_4(ac) + Cu(s)$$

En el proceso, la disolución pierde el color azul que denota la presencia de iones Cu^{2+} hidratados (figura 4.10):

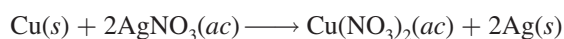
$$Zn(s) + Cu^{2+}(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + Cu(s)$$

Las semirreacciones de oxidación y reducción son

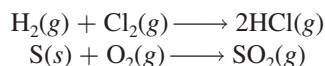
$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$
$$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$$

De igual manera, el cobre metálico reduce los iones plata en una disolución de nitrato de plata ($AgNO_3$):

$$Cu(s) + 2AgNO_3(ac) \longrightarrow Cu(NO_3)_2(ac) + 2Ag(s)$$

o

$$Cu(s) + 2Ag^+(ac) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + 2Ag(s)$$

Número de oxidación

Las definiciones de oxidación y reducción, en términos de pérdida y ganancia de electrones, se aplican a la formación de compuestos iónicos como el MgO y a la reducción de iones Cu^{2+} por el Zn. Sin embargo, estas definiciones no caracterizan adecuadamente a la formación del cloruro de hidrógeno (HCl) ni del dióxido de azufre (SO_2):

$$H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g)$$
$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$$

Como el HCl y el SO_2 no son compuestos iónicos, sino moleculares, en realidad no se transfieren electrones durante la formación de estos compuestos, lo que sí sucede en el caso del MgO. No obstante, los químicos tratan estas reacciones como reacciones redox porque experimentalmente se observa que hay una transferencia parcial de electrones (del H al Cl en el HCl, y del S al O en el SO_2).

Para hacer un seguimiento de los electrones en las reacciones redox, es conveniente asignar números de oxidación a los reactivos y productos. El ***número de oxidación*** de un átomo,

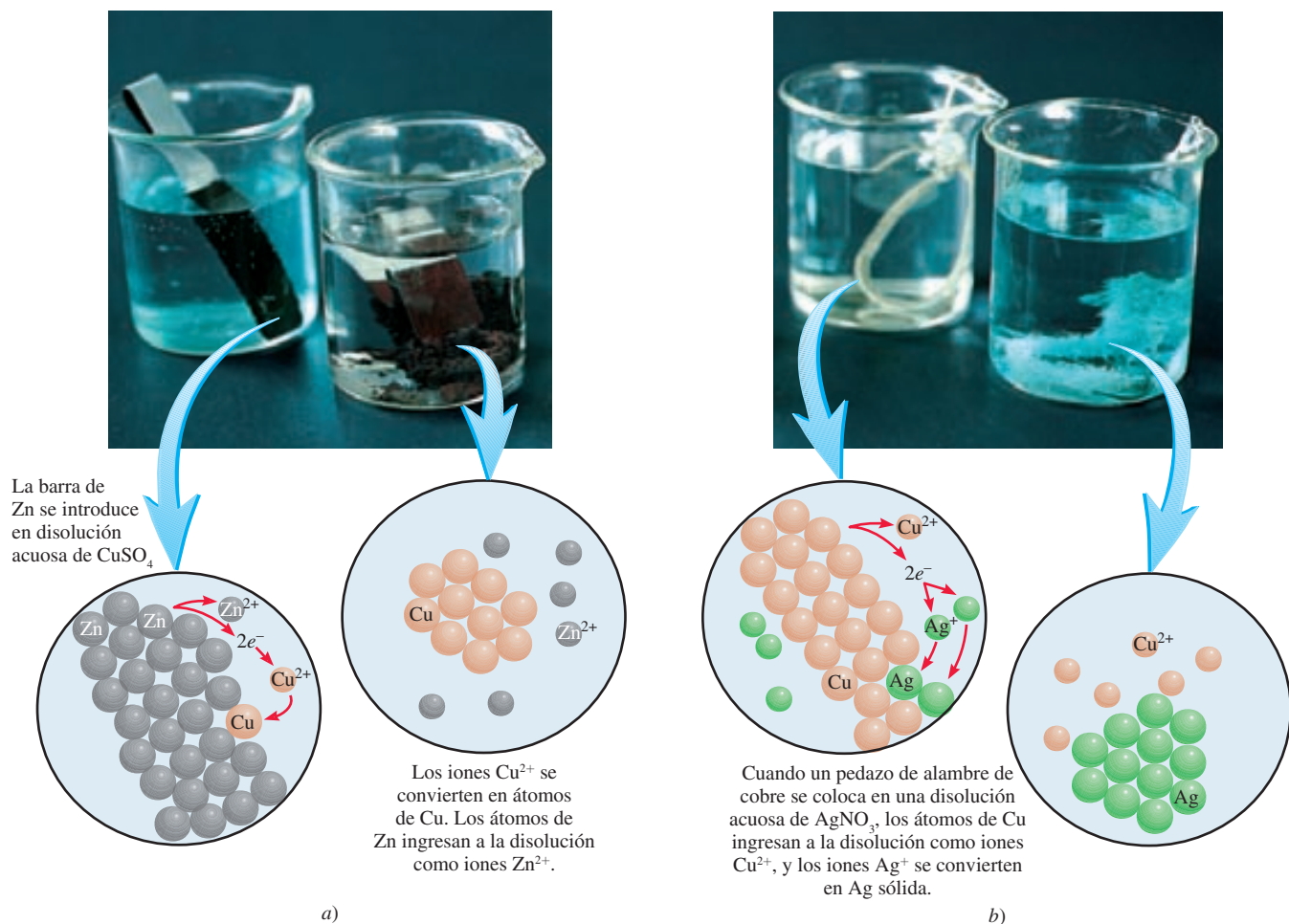
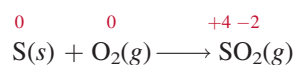
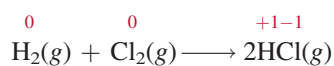



Figura 4.10 Reacciones de desplazamiento metálico en disolución. *a*) Primer vaso: se coloca una barra de zinc en una disolución azul de $CuSO_4$. De inmediato los iones Cu^{2+} se reducen a Cu metálico en forma de una capa oscura. Segundo vaso: después de un tiempo la mayoría de los iones Cu^{2+} se reducen y la disolución se torna incolora. *b*) Primer vaso: se coloca una pieza de alambre de Cu en una disolución incolora de $AgNO_3$. Los iones Ag^+ se reducen a Ag metálica. Segundo vaso: después de un tiempo, la mayoría de los iones Ag^+ se reducen y la disolución adquiere el color azul característico debido a la presencia de iones Cu^{2+} hidratados.

también llamado ***estado de oxidación***, significa *el número de cargas que tendría un átomo en una molécula (o en un compuesto iónico) si los electrones fueran transferidos completamente*. Por ejemplo, las ecuaciones anteriores para la formación de HCl y SO_2 se podrían escribir como:

$$\overset{0}{H_2}(g) + \overset{0}{Cl_2}(g) \longrightarrow 2\overset{+1}{H}\overset{-1}{Cl}(g)$$

$$\overset{0}{S}(s) + \overset{0}{O_2}(g) \longrightarrow \overset{+4}{S}\overset{-2}{O_2}(g)$$

Los números colocados encima de los símbolos de los elementos son los números de oxidación. En ninguna de las dos reacciones hay cargas en los átomos de las moléculas de reactivos. Por tanto, su número de oxidación es cero. Sin embargo, para las moléculas de los productos se supone que ha habido una transferencia completa de electrones y los átomos ganaron o perdieron electrones. Los números de oxidación reflejan el número de electrones “transferidos”.

Los números de oxidación permiten identificar, a simple vista, los elementos que se han oxidado y reducido. Los elementos que muestran un aumento en el número de oxidación, el hidrógeno y el azufre en los ejemplos anteriores, se han oxidado. El cloro y el oxígeno se han reducido, por lo que sus números de oxidación son menores que al inicio de la reacción. Observe que la suma de los números de oxidación del H y del Cl en el HCl (+1 y –1) es cero. Asimismo, si se añaden cargas en el S (+4) y en los dos átomos de O [2 × (–2)], el total es cero. La razón de esto es que las moléculas de HCl y SO_2 son neutras y por tanto las cargas se deben cancelar.

En este texto utilizamos las siguientes reglas para asignar el número de oxidación:

1. En los elementos libres (es decir, en estado no combinado), cada átomo tiene un número de oxidación de cero. Así, cada átomo en H_2, Br_2, Na, Be, K, O_2 y P_4 tiene el mismo número de oxidación: cero.
2. Para los iones constituidos por un solo átomo (es decir, iones monoatómicos), el número de oxidación es igual a la carga del ion. Entonces, el ion Li^+ tiene un número de oxidación de +1; el ion Ba^{2+}, +2; el ion Fe^{3+}, +3; el ion I^-, –1; el ion O^{2-}, –2; y así sucesivamente. Todos los metales alcalinos tienen un número de oxidación de +1; y todos los metales alcalinotérreos tienen un número de oxidación de +2 en sus compuestos. El aluminio tiene un número de oxidación de +3 en todos sus compuestos.
3. El número de oxidación del oxígeno es –2 en la mayoría de los compuestos (por ejemplo, MgO y H_2O), pero en el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y en el ion peróxido (O_2^{2-}) es –1.
4. El número de oxidación del hidrógeno es +1, excepto cuando está enlazado con metales en compuestos binarios. En estos casos (por ejemplo, LiH, NaH, CaH_2), su número de oxidación es –1.
5. El flúor tiene un número de oxidación de –1 en *todos* sus compuestos. Los otros halógenos (Cl, Br y I) tienen números de oxidación negativos cuando se encuentran como iones halogenuro en los compuestos. Cuando están combinados con oxígeno, por ejemplo en los oxiácidos y oxianiones (vea la sección 2.7), tienen números de oxidación positivos.
6. En una molécula neutra, la suma de los números de oxidación de todos los átomos debe ser cero. En un ion poliatómico, la suma de los números de oxidación de todos los elementos debe ser igual a la carga neta del ion. Por ejemplo, en el ion amonio, NH_4^+, el número de oxidación del N es –3 y el del H es +1. Por tanto, la suma de los números de oxidación es $-3 + 4(+1) = +1$, que es igual a la carga neta del ion.
7. Los números de oxidación no tienen que ser enteros. Por ejemplo, el número de oxidación del O en el ion superóxido, O_2^- es $-\frac{1}{2}$.

En el ejemplo 4.4 aplicamos estas reglas para asignar números de oxidación.

EJEMPLO 4.4

Asigne el número de oxidación a todos los elementos en los siguientes compuestos y en el ion: *a*) Li_2O, *b*) HNO_3, *c*) $Cr_2O_7^{2-}$.

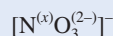
Estrategia En general, seguimos las reglas que se mencionaron para asignar números de oxidación. Recuerde que todos los metales alcalinos tienen un número de oxidación de +1, y que en la mayoría de los casos el hidrógeno tiene un número de oxidación de +1 y el oxígeno un número de oxidación de –2 en sus compuestos.

Solución *a*) De acuerdo con la regla 2, observamos que el litio tiene número de oxidación de +1 (Li^+) y el oxígeno tiene número de oxidación de –2 (O^{2-}).

b) Ésta es la fórmula del ácido nítrico que, en disolución, forma un ion H^+ y un ion NO_3^-. De la regla 4 observamos que el H tiene un número de oxidación de +1, por tanto, el otro grupo (el ion nitrato) debe tener un número de oxidación neto de –1. Puesto que el oxígeno

(*continúa*)

tiene un número de oxidación de –2, y si usamos x para representar el número de oxidación del nitrógeno, entonces el ion nitrato se puede escribir como

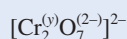
$$[N^{(x)}O_3^{(2-)}]^-$$

de manera que

$$x + 3(-2) = -1$$

o

$$x = +5$$

c) De la regla 6 vemos que la suma de los números de oxidación en el ion dicromato $Cr_2O_7^{2-}$ debe ser –2. Sabemos que el número de oxidación del O es –2, así que todo lo que resta es determinar el número de oxidación del Cr, al cual llamaremos y. El ion dicromato se puede escribir como

$$[Cr_2^{(y)}O_7^{(2-)}]^{2-}$$

así que

$$2(y) + 7(-2) = -2$$

o

$$y = +6$$

Verificación En cada caso, ¿la suma de los números de oxidación de todos los átomos es igual a la carga neta de las especies?

Problemas similares: 4.47, 4.49.

Ejercicio de práctica Asigne números de oxidación a todos los elementos del compuesto y del ion siguientes: *a*) PF_3, *b*) MnO_4^-.

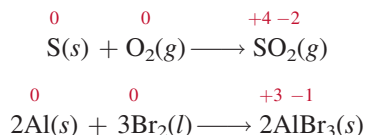
En la figura 4.11 se muestran los números de oxidación conocidos de los elementos comunes, ordenados de acuerdo con sus posiciones en la tabla periódica. El contenido de esta figura se puede resumir así:

- Los elementos metálicos sólo tienen números de oxidación positivos, en tanto que los elementos no metálicos pueden tener números de oxidación positivos o negativos.
- El máximo número de oxidación que puede tener un elemento de los grupos 1A al 7A es el número de su grupo en la tabla periódica. Por ejemplo, los halógenos están en el grupo 7A, por tanto su máximo número de oxidación posible es +7.
- Los metales de transición (grupos 1B y del 3B al 8B) por lo general tienen varios números de oxidación posibles.

Tipos de reacciones redox

Entre las reacciones más comunes de oxidación-reducción se encuentran las reacciones de combinación, de descomposición, de combustión y de desplazamiento. Las reacciones de desproporción son un tipo más complejo y también se analizarán en esta sección.

Reacciones de combinación

Una ***reacción de combinación*** es *una reacción en la que dos o más sustancias se combinan para formar un solo producto*. La figura 4.12 muestra algunas reacciones de combinación. Por ejemplo,

No todas las reacciones de combinación son por naturaleza redox. Lo mismo se aplica para las reacciones de descomposición.

$$\overset{0}{S}(s) + \overset{0}{O_2}(g) \longrightarrow \overset{+4\,-2}{SO_2}(g)$$

$$2\overset{0}{Al}(s) + 3\overset{0}{Br_2}(l) \longrightarrow 2\overset{+3\,-1}{AlBr_3}(s)$$

1 1A	2 2A	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B	9 8B	10 8B	11 1B	12 2B	13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
1 **H** +1 −1																	2 **He**
3 **Li** +1	4 **Be** +2											5 **B** +3	6 **C** +4 +2 −4	7 **N** +5 +4 +3 +2 +1 −3	8 **O** +2 $-\frac{1}{2}$ −1 −2	9 **F** −1	10 **Ne**
11 **Na** +1	12 **Mg** +2											13 **Al** +3	14 **Si** +4 −4	15 **P** +5 +3 −3	16 **S** +6 +4 +2 −2	17 **Cl** +7 +6 +5 +4 +3 +1 −1	18 **Ar**
19 **K** +1	20 **Ca** +2	21 **Sc** +3	22 **Ti** +4 +3 +2	23 **V** +5 +4 +3 +2	24 **Cr** +6 +5 +4 +3 +2	25 **Mn** +7 +6 +4 +3 +2	26 **Fe** +3 +2	27 **Co** +3 +2	28 **Ni** +2	29 **Cu** +2 +1	30 **Zn** +2	31 **Ga** +3	32 **Ge** +4 −4	33 **As** +5 +3 −3	34 **Se** +6 +4 −2	35 **Br** +5 +3 +1 −1	36 **Kr** +4 +2
37 **Rb** +1	38 **Sr** +2	39 **Y** +3	40 **Zr** +4	41 **Nb** +5 +4	42 **Mo** +6 +4 +3	43 **Tc** +7 +6 +4	44 **Ru** +8 +6 +4 +3	45 **Rh** +4 +3 +2	46 **Pd** +4 +2	47 **Ag** +1	48 **Cd** +2	49 **In** +3	50 **Sn** +4 +2	51 **Sb** +5 +3 −3	52 **Te** +6 +4 −2	53 **I** +7 +5 +1 −1	54 **Xe** +6 +4 +2
55 **Cs** +1	56 **Ba** +2	57 **La** +3	72 **Hf** +4	73 **Ta** +5	74 **W** +6 +4	75 **Re** +7 +6 +4	76 **Os** +8 +4	77 **Ir** +4 +3	78 **Pt** +4 +2	79 **Au** +3 +1	80 **Hg** +2 +1	81 **Tl** +3 +1	82 **Pb** +4 +2	83 **Bi** +5 +3	84 **Po** +2	85 **At** −1	86 **Rn**

Figura 4.11 Los números de oxidación de los elementos en sus compuestos. Los números de oxidación más comunes están a color.

a) *b*) *c*)

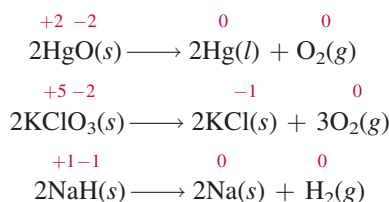
Figura 4.12 Algunas reacciones redox simples de combinación. *a*) Azufre quemándose en aire para formar dióxido de azufre. *b*) Sodio quemándose en cloro para formar cloruro de sodio. *c*) Aluminio en reacción con el bromo para formar bromuro de aluminio.

a)

b)

Figura 4.13 *a*) Al calentarse el óxido de mercurio(II) (HgO) se descompone para formar mercurio y oxígeno. *b*) Al calentarse el clorato de potasio ($KClO_3$) se produce oxígeno, el cual mantiene la combustión de la varilla de madera.

Reacciones de descomposición

Las reacciones de descomposición son lo opuesto de las reacciones de combinación. Concretamente, una ***reacción de descomposición*** es *la ruptura de un compuesto en dos o más componentes* (figura 4.13). Por ejemplo,

Mostramos números de oxidación sólo para los elementos que se oxidan o se reducen.

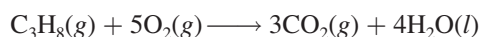
$$2\overset{+2}{Hg}\overset{-2}{O}(s) \longrightarrow 2\overset{0}{Hg}(l) + \overset{0}{O_2}(g)$$

$$2K\overset{+5}{Cl}\overset{-2}{O_3}(s) \longrightarrow 2K\overset{-1}{Cl}(s) + 3\overset{0}{O_2}(g)$$

$$2\overset{+1}{Na}\overset{-1}{H}(s) \longrightarrow 2\overset{0}{Na}(s) + \overset{0}{H_2}(g)$$

Reacciones de combustión

Una ***reacción de combustión*** es *una reacción en la cual la sustancia reacciona con el oxígeno, por lo general con la liberación de calor y luz, para producir una flama*. Las reacciones entre el magnesio y el azufre con el oxígeno, descritas anteriormente, son reacciones de combustión. Otro ejemplo es la combustión del propano (C_3H_8), un componente del gas natural que se utiliza para cocinar y para la calefacción doméstica:

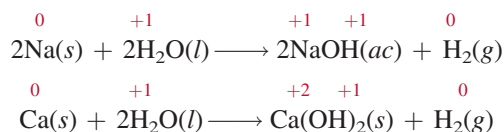
$$C_3H_8(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(l)$$

Es más complicado asignar un número de oxidación a los átomos de C en compuestos orgánicos. Aquí sólo veremos el número de oxidación de los átomos de O, que cambia de 0 a –2.

Reacciones de desplazamiento

En una ***reacción de desplazamiento***, *un ion (o átomo) de un compuesto se reemplaza por un ion (o átomo) de otro elemento*: la mayoría de las reacciones de desplazamiento cae en una de tres categorías: desplazamiento de hidrógeno, desplazamiento de metal o desplazamiento de halógeno.

1. Desplazamiento de hidrógeno. Todos los metales alcalinos y algunos metales alcalinotérreos (Ca, Sr y Ba), que son los más reactivos de los elementos metálicos, desplazarán al hidrógeno del agua fría (figura 4.14):

$$2\overset{0}{Na}(s) + 2\overset{+1}{H_2}O(l) \longrightarrow 2\overset{+1}{Na}O\overset{+1}{H}(ac) + \overset{0}{H_2}(g)$$

$$\overset{0}{Ca}(s) + 2\overset{+1}{H_2}O(l) \longrightarrow \overset{+2}{Ca}(O\overset{+1}{H})_2(s) + \overset{0}{H_2}(g)$$

a)

b)

Figura 4.14 Reacciones de: *a*) sodio (Na) y *b*) calcio (Ca) con agua fría. Observe que la reacción es más vigorosa con Na que con Ca.

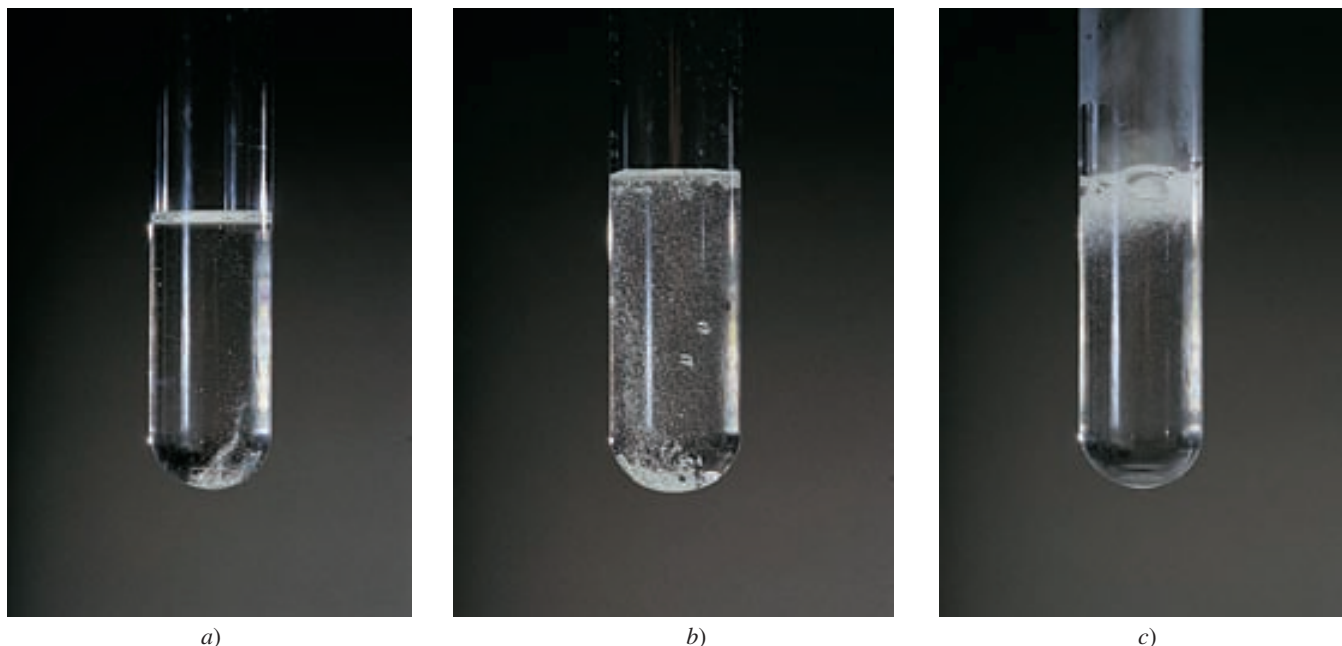
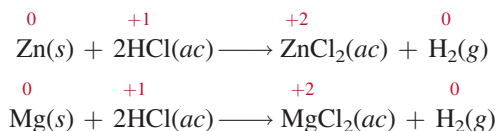



Figura 4.15 Reacciones de: *a*) hierro (Fe), *b*) zinc (Zn) y *c*) magnesio (Mg) con ácido clorhídrico para formar hidrógeno gaseoso y los cloruros metálicos ($FeCl_2$, $ZnCl_2$, $MgCl_2$). La reactividad de estos metales se manifiesta en la velocidad con que se desprende el hidrógeno gaseoso, que es más lenta para el metal menos reactivo, Fe, y más rápida para el metal más reactivo, Mg.

Muchos metales, incluidos los que no reaccionan con el agua, son capaces de desplazar al hidrógeno de los ácidos. Por ejemplo, el zinc (Zn) y el magnesio (Mg) no reaccionan con el agua, pero sí con el ácido clorhídrico, como se muestra:

$$\overset{0}{\mathrm{Zn}}(s) + 2\overset{+1}{\mathrm{H}}\mathrm{Cl}(ac) \longrightarrow \overset{+2}{\mathrm{Zn}}\mathrm{Cl_2}(ac) + \overset{0}{\mathrm{H_2}}(g)$$

$$\overset{0}{\mathrm{Mg}}(s) + 2\overset{+1}{\mathrm{H}}\mathrm{Cl}(ac) \longrightarrow \overset{+2}{\mathrm{Mg}}\mathrm{Cl_2}(ac) + \overset{0}{\mathrm{H_2}}(g)$$

En la figura 4.15 se ven las reacciones entre el ácido clorhídrico (HCl) y el hierro (Fe), el zinc (Zn) y el magnesio (Mg). Estas reacciones se utilizan para preparar hidrógeno gaseoso en el laboratorio.

2. Desplazamiento de metal. Un metal de un compuesto también puede ser desplazado por otro metal en estado libre. Ya se han visto ejemplos de reemplazo de iones de cobre por zinc y de iones de plata por cobre (vea la página 137). Si se invierten los compuestos de los metales, la reacción no se lleva a cabo. Así, el cobre metálico no desplazará a los iones de zinc del sulfato de zinc y la plata metálica no desplazará a los iones de cobre del nitrato de cobre.

Una forma sencilla de predecir si realmente va a ocurrir una reacción de desplazamiento de un metal o una reacción de desplazamiento de hidrógeno, es referirse a una ***serie de actividad*** (algunas veces denominada *serie electroquímica*). Esta serie se muestra en la figura 4.16. Una serie de actividad es, básicamente, *un resumen conveniente de los resultados de muchas posibles reacciones de desplazamiento* semejantes a las ya descritas. De acuerdo con esta serie, cualquier metal que se ubique arriba del hidrógeno lo desplazará del agua o de un ácido, pero los metales situados abajo del hidrógeno no reaccionarán ni con agua ni con ácidos. De hecho, cualquier especie de la serie reaccionará con alguna otra especie (en un compuesto) que se encuentre abajo de ella. Por ejemplo, el Zn está arriba del Cu, por tanto, el zinc metálico desplazará a los iones cobre del sulfato de cobre.

Aumenta la fuerza reductora

Reacción	
$Li \rightarrow Li^+ + e^-$	Reaccionan con agua fría para producir H_2
$K \rightarrow K^+ + e^-$	
$Ba \rightarrow Ba^{2+} + 2e^-$	
$Ca \rightarrow Ca^{2+} + 2e^-$	
$Na \rightarrow Na^+ + e^-$	
$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$	Reaccionan con vapor para producir H_2
$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$	
$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$	
$Cr \rightarrow Cr^{3+} + 3e^-$	
$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$	
$Cd \rightarrow Cd^{2+} + 2e^-$	
$Co \rightarrow Co^{2+} + 2e^-$	Reaccionan con ácidos para producir H_2
$Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2e^-$	
$Sn \rightarrow Sn^{2+} + 2e^-$	
$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^-$	
$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	
$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$	No reaccionan con agua o ácidos para producir H_2
$Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$	
$Hg \rightarrow Hg^{2+} + 2e^-$	
$Pt \rightarrow Pt^{2+} + 2e^-$	
$Au \rightarrow Au^{3+} + 3e^-$	

Figura 4.16 Serie de actividad para metales. Los metales están ordenados de acuerdo con su capacidad de desplazar al hidrógeno de un ácido o del agua. El Li (litio) es el metal más reactivo y el Au (oro) es el menos reactivo.

Las reacciones de desplazamiento de metal tienen muchas aplicaciones en los procesos metalúrgicos, en los cuales es importante separar metales puros de sus minerales. Por ejemplo, el vanadio se obtiene por tratamiento de óxido de vanadio(V) con calcio metálico:

$$V_2O_5(s) + 5Ca(l) \longrightarrow 2V(l) + 5CaO(s)$$

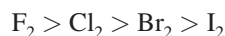
De manera similar, el titanio se obtiene a partir del cloruro de titanio(IV), de acuerdo con la reacción

$$TiCl_4(g) + 2Mg(l) \longrightarrow Ti(s) + 2MgCl_2(l)$$

En cada caso, el metal que actúa como agente reductor está situado arriba del metal que ha sido reducido (es decir, el Ca está arriba del V, y el Mg está arriba del Ti) en la serie de actividad. En el capítulo 19 veremos más ejemplos de este tipo de reacción.

3. Desplazamiento de halógeno. El comportamiento de los halógenos en las reacciones de desplazamiento de halógenos se puede resumir en otra serie de actividad:

Los halógenos.

$$F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$$

La fuerza de estos elementos como agentes oxidantes disminuye conforme avanzamos del flúor al yodo en el grupo 7A, por lo que el flúor molecular puede reemplazar a los iones cloruro, bromuro y yoduro en disolución. De hecho, el flúor molecular es tan reactivo que también ataca al agua, por lo que estas reacciones no pueden efectuarse en disolución acuosa. Por otro lado, el cloro molecular puede desplazar a los iones bromuro y yoduro en disolución acuosa. Las ecuaciones de desplazamiento son

$$\overset{0}{Cl_2}(g) + 2K\overset{-1}{Br}(ac) \longrightarrow 2K\overset{-1}{Cl}(ac) + \overset{0}{Br_2}(l)$$

$$\overset{0}{Cl_2}(g) + 2Na\overset{-1}{I}(ac) \longrightarrow 2Na\overset{-1}{Cl}(ac) + \overset{0}{I_2}(s)$$

Las ecuaciones iónicas son

$$\overset{0}{\mathrm{Cl_2}}(g) + \overset{-1}{\mathrm{2Br}}(ac) \longrightarrow \overset{-1}{\mathrm{2Cl^-}}(ac) + \overset{0}{\mathrm{Br_2}}(l)$$

$$\overset{0}{\mathrm{Cl_2}}(g) + \overset{+1}{\mathrm{2I^-}}(ac) \longrightarrow \overset{+1}{\mathrm{2Cl^-}}(ac) + \overset{0}{\mathrm{I_2}}(s)$$

A su vez, el bromo molecular puede desplazar al ion yoduro en disolución:

$$\overset{0}{\mathrm{Br_2}}(l) + \overset{-1}{\mathrm{2I^-}}(ac) \longrightarrow \overset{-1}{\mathrm{2Br^-}}(ac) + \overset{0}{\mathrm{I_2}}(s)$$

Si se invierten los papeles de los halógenos, la reacción no se produce. Así, el bromo no puede desplazar a los iones cloruro y el yodo no puede desplazar a los iones bromuro y cloruro.

Las reacciones de desplazamiento de halógeno tienen una aplicación industrial directa. Los halógenos, como grupo, son los elementos no metálicos más reactivos. Todos ellos son agentes oxidantes fuertes. En consecuencia, se encuentran en la naturaleza en forma combinada (con metales) como halogenuros, pero nunca como elementos libres. De estos cuatro elementos, el cloro es, por mucho, la sustancia química industrial más importante. En 2008 su producción anual en Estados Unidos fue de 25 mil millones de libras, con lo que ocupó el décimo lugar entre los productos químicos industriales más importantes. La producción anual de bromo es de sólo una centésima parte de la del cloro, y la producción de flúor y de yodo es aun menor.

Para recuperar los halógenos de sus halogenuros se requiere un proceso de oxidación, el cual se representa como

$$2\mathrm{X^-} \longrightarrow \mathrm{X_2} + 2e^-$$

donde X indica un halógeno. El agua de mar y la salmuera natural (por ejemplo, el agua subterránea en contacto con depósitos salinos) son fuentes ricas en iones Cl^-, Br^- y I^-. Los minerales como la fluorita (CaF_2) y la criolita (Na_3AlF_6) se utilizan en la obtención de flúor. Como el flúor es el agente oxidante más fuerte conocido, no hay manera de convertir los iones F^- en F_2 por medios químicos. La única manera de efectuar la oxidación es mediante procesos electrolíticos, que se estudiarán con detalle en el capítulo 19. El cloro, al igual que el flúor, se produce en la industria mediante procesos electrolíticos.

Figura 4.17 Producción industrial del bromo (un líquido rojo fumante) a través de la oxidación con cloro gaseoso de una disolución acuosa con contenido de iones Br^-.

El bromo se prepara industrialmente por la oxidación de iones Br^- con cloro, que es un agente oxidante lo suficientemente fuerte como para oxidar a los iones Br^- pero no al agua:

$$2\mathrm{Br^-}(ac) \longrightarrow \mathrm{Br_2}(l) + 2e^-$$

Una de las fuentes más ricas de iones Br^- es el Mar Muerto: aproximadamente 4 000 partes por millón (ppm) en masa de todas las sustancias disueltas es Br. Después de la oxidación de los iones Br^-, el bromo se separa de la disolución insuflando aire sobre ella, y posteriormente la mezcla de aire y bromo se enfría para condensar el bromo (figura 4.17).

El yodo también se prepara a partir del agua de mar y de la salmuera natural por oxidación de los iones I^- con cloro. Como de manera invariable están presentes los iones Br^- y I^- en la misma fuente, ambos son oxidados con cloro. Sin embargo, es relativamente fácil separar el Br_2 del I_2 porque el yodo es un sólido escasamente soluble en agua. El proceso de insuflado de aire removerá la mayor parte del bromo formado, pero no afectará al yodo presente.

Reacción de desproporción

Elementos con mayor probabilidad de experimentar desproporción.

La reacción de desproporción es un tipo especial de reacción redox. En una ***reacción de desproporción***, *un mismo elemento en un estado de oxidación se oxida y se reduce al mismo tiempo*. En una reacción de desproporción un reactivo *siempre* contiene un elemento que puede tener por lo menos tres estados de oxidación. El elemento mismo está en un estado de oxidación intermedio, es decir, pueden existir estados de oxidación superior e inferior para el

mismo elemento. La descomposición del peróxido de hidrógeno es un ejemplo de una reacción de desproporción:

$$\overset{-1}{2H_2O_2}(ac) \longrightarrow \overset{-2}{2H_2O}(l) + \overset{0}{O_2}(g)$$

Observe que el número de oxidación del H sigue inalterable como +1.

Aquí, el número de oxidación del oxígeno en el reactivo (–1) puede aumentar a cero en el O_2 y, al mismo tiempo, disminuir a –2 en el H_2O. Otro ejemplo es la reacción entre el cloro molecular y el NaOH en disolución:

$$\overset{0}{Cl_2}(g) + 2OH^-(ac) \longrightarrow \overset{+1}{ClO^-}(ac) + \overset{-1}{Cl^-}(ac) + H_2O(l)$$

Esta reacción describe la formación de los agentes blanqueadores caseros. El ion hipoclorito (ClO^-) es el que oxida las sustancias coloridas en las manchas, convirtiéndolas en compuestos incoloros.

Por último, es interesante comparar las reacciones redox con las reacciones ácido-base. Ambas reacciones son similares en cuanto a que las reacciones ácido-base implican la transferencia de protones, en tanto que en las reacciones redox se transfieren electrones. Sin embargo, en tanto que las reacciones ácido-base son fáciles de reconocer (ya que en ellas siempre participa un ácido y una base), no hay un procedimiento sencillo que permita identificar un proceso redox. La única manera segura es mediante la comparación de los números de oxidación de todos los elementos presentes en los reactivos y los productos. Cualquier cambio en el número de oxidación *garantiza* que la reacción sea de carácter redox, por naturaleza.

Los distintos tipos de reacciones redox se ilustran en el ejemplo 4.5.

EJEMPLO 4.5

Clasifique las siguientes reacciones redox e indique los cambios ocurridos en los números de oxidación de los elementos:

a) $2N_2O(g) \longrightarrow 2N_2(g) + O_2(g)$
b) $6Li(s) + N_2(g) \longrightarrow 2Li_3N(s)$
c) $Ni(s) + Pb(NO_3)_2(ac) \longrightarrow Pb(s) + Ni(NO_3)_2(ac)$
d) $2NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow HNO_2(ac) + HNO_3(ac)$

Estrategia Revise las definiciones de las reacciones de combinación, de descomposición, de desplazamiento y de desproporción.

Solución *a*) Ésta es una reacción de descomposición, ya que un solo tipo de reactivo se convierte en dos productos distintos. El número de oxidación del N cambia desde +1 a 0, en tanto que el del O cambia de –2 a 0.

b) Ésta es una reacción de combinación (dos reactivos forman un solo producto). El número de oxidación del Li cambia de 0 a +1, en tanto que el del N cambia de 0 a –3.

c) Ésta es una reacción de desplazamiento de metal. El Ni metálico reemplaza (reduce) al ion Pb^{2+}. El número de oxidación del Ni aumenta desde 0 a +2, en tanto que el del Pb disminuye desde +2 a 0.

d) El número de oxidación del N es +4 en el NO_2, +3 en HNO_2 y +5 en HNO_3. Puesto que el número de oxidación del *mismo* elemento se incrementa tanto como disminuye, ésta es una reacción de desproporción.

Problemas similares: 4.55, 4.56.

Ejercicio de práctica Identifique los siguientes tipos de reacciones redox:

a) $Fe + H_2SO_4 \longrightarrow FeSO_4 + H_2$
b) $S + 3F_2 \longrightarrow SF_6$
c) $2CuCl \longrightarrow Cu + CuCl_2$
d) $2Ag + PtCl_2 \longrightarrow 2AgCl + Pt$

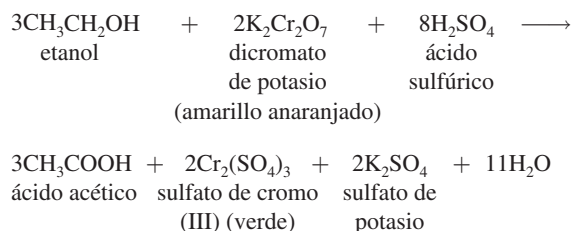
QUÍMICA *en acción*

Alcoholímetro

Cada año en Estados Unidos mueren cerca de 25 000 personas y 500 000 más resultan lesionadas por conductores en estado de ebriedad. A pesar de los esfuerzos por educar al público en cuanto a los peligros de conducir bajo el influjo de productos tóxicos y de las estrictas penalizaciones para los delitos por manejar en estas condiciones, las autoridades encargadas de mantener el orden público aún tienen que dedicar gran cantidad de esfuerzos para erradicar de los caminos estadounidenses a los conductores ebrios.

El departamento de policía a menudo utiliza un dispositivo conocido como alcoholímetro para someter a prueba a los conductores sospechosos de estar bajo los influjos del alcohol. Este dispositivo se basa en una reacción redox. Una muestra del aliento del conductor entra al analizador, donde se trata con una disolución ácida de dicromato de potasio. El alcohol (etanol) en el aliento se convierte en ácido acético, como se muestra en la siguiente ecuación:

$3CH_3CH_2OH$ (etanol) $+$ $2K_2Cr_2O_7$ (dicromato de potasio, amarillo anaranjado) $+$ $8H_2SO_4$ (ácido sulfúrico) $\longrightarrow$

$3CH_3COOH$ (ácido acético) $+$ $2Cr_2(SO_4)_3$ (sulfato de cromo (III) (verde)) $+$ $2K_2SO_4$ (sulfato de potasio) $+$ $11H_2O$

Conductor al que se le está realizando la prueba de contenido de alcohol en la sangre con un alcoholímetro manual.

En esta reacción el etanol se oxida para convertirse en ácido acético y el cromo(VI) en el ion dicromato, de color amarillo anaranjado, se reduce a ion de cromo(III), de color verde (vea la figura 4.22). El nivel de alcohol en la sangre del conductor se puede determinar con facilidad al medir el grado de este cambio de color (que se lee en un medidor calibrado en el instrumento). El límite legal actual de contenido de alcohol en la sangre en la mayoría de los estados de ese país es de 0.1% en masa. Cualquier medida superior constituye intoxicación.

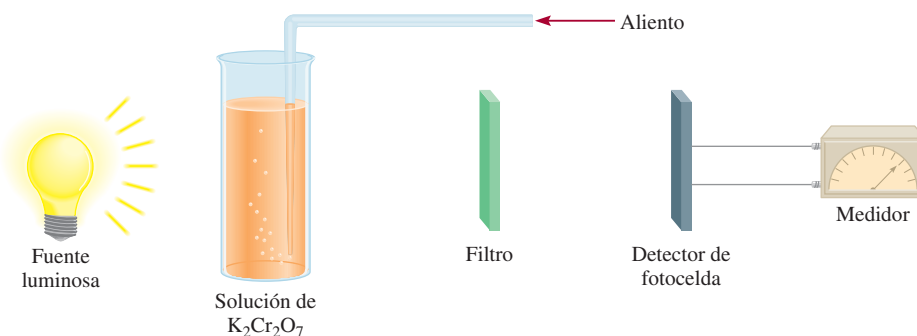



Diagrama esquemático de un alcoholímetro. El alcohol en el aliento del conductor reacciona con la disolución de dicromato de potasio. El cambio en la absorción de la luz debido a la formación del sulfato de cromo(III) se registra por medio del detector y se muestra en un dispositivo, donde se lee directamente el contenido de alcohol en la sangre. El filtro selecciona sólo una longitud de onda de luz para la medición.

Revisión de conceptos

¿Cuál de las siguientes reacciones de combinación no es una reacción redox?

a) $2Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2MgO(s)$
b) $H_2(g) + F_2(g) \longrightarrow 2HF(g)$
c) $NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$
d) $2Na(s) + S(s) \longrightarrow Na_2S(s)$

El ensayo anterior de Química en acción describe el uso policiaco que se le ha dado a una reacción redox para aprehender a conductores en estado de ebriedad.

4.5 Concentración de las disoluciones

Para el estudio de la estequiometría en disolución necesitamos conocer la cantidad de los reactivos presentes en una disolución y cómo controlar las cantidades de reactivos a utilizar para llevar a cabo una reacción en disolución acuosa.

La ***concentración de una disolución*** es *la cantidad de soluto presente en una cantidad dada de disolvente, o en una cantidad dada de disolución*. (Para este análisis se supondrá que el soluto es un líquido o un sólido y el disolvente es un líquido.) La concentración de una disolución se puede expresar en muchas formas, como se verá en el capítulo 12. Aquí consideraremos una de las unidades más utilizadas en química, la ***molaridad*** (***M***), o ***concentración molar***, que es *el número de moles de soluto por litro de disolución*. La molaridad se define como

$$\text{molaridad} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{litros de disolución}} \quad (4.1)$$

Tenga presente que el volumen (V) son litros de disolución, *no* litros de disolvente. También que la molaridad de una disolución depende de la temperatura.

La ecuación (4.1) también se puede expresar algebraicamente como

$$M = \frac{n}{V} \quad (4.2)$$

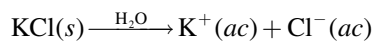
donde n denota el número de moles de soluto y V es el volumen de la disolución en litros.

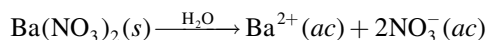
Una disolución de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) 1.46 molar, escrita como $C_6H_{12}O_6$ 1.46 M, contiene 1.46 moles del soluto ($C_6H_{12}O_6$) en un litro de disolución. Por supuesto, no siempre trabajamos con volúmenes de disolución de 1 L. Por tanto, una disolución de 500 mL que contenga 0.730 moles de $C_6H_{12}O_6$ también tiene una concentración de 1.46 M:

$$\text{molaridad} = \frac{0.730 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{500 \cancel{\text{mL disol}}} \times \frac{1\,000 \cancel{\text{mL disol}}}{1 \text{ L disol}} = 1.46\ M\ C_6H_{12}O_6$$

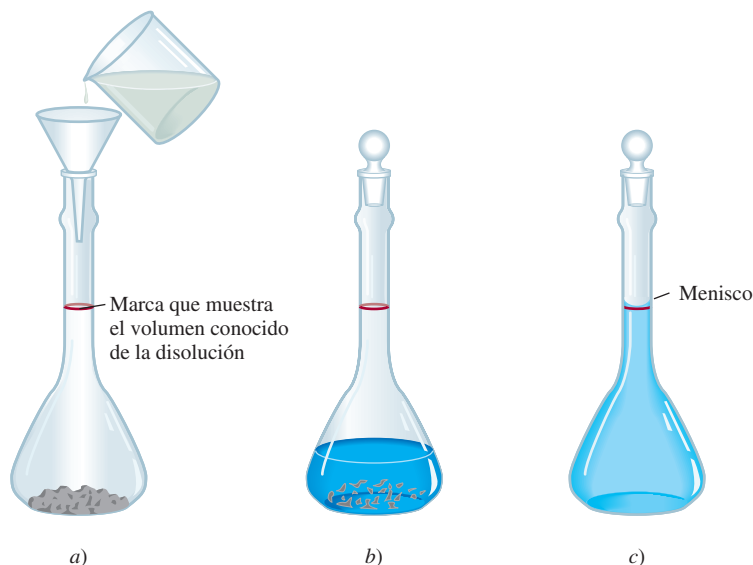
Observe que la concentración, al igual que la densidad, es una propiedad intensiva, de manera que su valor no depende de la cantidad de la disolución.

Es importante recordar que la molaridad se refiere sólo a la cantidad de soluto originalmente disuelto en agua y no toma en cuenta los procesos subsecuentes, como la disociación de una sal o la ionización de un ácido. Considere lo que sucede cuando una muestra de cloruro de potasio (KCl) se disuelve en suficiente agua para formar una disolución 1 M:

$$KCl(s) \xrightarrow{H_2O} K^+(ac) + Cl^-(ac)$$

Puesto que el KCl es un electrólito fuerte, se disocia por completo en la disolución. Entonces, una disolución de KCl 1 M contiene 1 mol de iones K^+ y 1 mol de iones Cl^-; no hay unidades de KCl presentes. La concentración de los iones puede expresarse como $[K^+] = 1\ M$ y $[Cl^-] = 1\ M$, donde los corchetes [ ] indican que la concentración está expresada en molaridad. En forma similar, en una disolución de nitrato de bario $[Ba(NO_3)_2]$ 1 M

$$Ba(NO_3)_2(s) \xrightarrow{H_2O} Ba^{2+}(ac) + 2NO_3^-(ac)$$

tenemos que $[Ba^{2+}] = 1\ M$ y $[NO_3^-] = 2\ M$, pero de ninguna manera hay unidades de $Ba(NO_3)_2$.

El procedimiento para preparar una disolución de molaridad conocida es el siguiente. Primero, el soluto se pesa con exactitud y se transfiere a un matraz volumétrico por medio de un embudo (figura 4.18). A continuación se añade agua al matraz y se agita suavemente para disolver el sólido. Una vez que *todo* el sólido se ha disuelto, se añade más agua para llevar el

Figura 4.18 Preparación de una disolución de molaridad conocida. *a*) Una cantidad conocida de un soluto sólido se transfiere a un matraz volumétrico; después se agrega agua mediante un embudo. *b*) El sólido se disuelve lentamente al agitar con suavidad el matraz. *c*) Después de que el sólido se ha disuelto por completo, se agrega más agua para llevar el nivel de la disolución hasta la marca. Una vez conocidos el volumen de la disolución y la cantidad de soluto disuelto en ella, se puede calcular la molaridad de la disolución preparada.

nivel de la disolución exactamente hasta la marca de aforo. Una vez que se conoce el volumen de la disolución en el matraz y la cantidad del compuesto (el número de moles) disuelto, se puede calcular la molaridad de la disolución mediante la ecuación (4.1). Observe que en este procedimiento no es necesario conocer la cantidad de agua agregada, en tanto se conozca el volumen final de la disolución.

En los ejemplos 4.6 y 4.7 se ilustran las aplicaciones de las ecuaciones (4.1) y (4.2).

Una disolución $K_2Cr_2O_7$.

EJEMPLO 4.6

¿Cuántos gramos de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) se requieren para preparar 250 mL de una disolución cuya concentración sea de 2.16 *M*?

Estrategia ¿Cuántos moles de $K_2Cr_2O_7$ contiene 1 L (o 1 000 mL) de la disolución de $K_2Cr_2O_7$ 2.16 *M*? ¿250 mL de la disolución? ¿Cómo convertiría los moles en gramos?

Solución Primero se determina el número de moles de $K_2Cr_2O_7$ que hay en 250 mL o 0.250 L de la disolución 2.16 *M*. Al reordenar la ecuación (4.1) resulta

$$\text{moles de soluto} = \text{molaridad} \times \text{L disol}$$

Por tanto,

$$\begin{aligned}\text{moles de } K_2Cr_2O_7 &= \frac{2.16 \text{ mol } K_2Cr_2O_7}{1 \cancel{\text{ L disol}}} \times 0.250 \cancel{\text{ L disol}} \\ &= 0.540 \text{ mol } K_2Cr_2O_7\end{aligned}$$

La masa molar del $K_2Cr_2O_7$ es de 294.2 g, por lo que escribimos

$$\begin{aligned}\text{gramos de } K_2Cr_2O_7 \text{ necesarios} &= 0.540 \cancel{\text{ mol } K_2Cr_2O_7} \times \frac{294.2 \text{ g } K_2Cr_2O_7}{1 \cancel{\text{ mol } K_2Cr_2O_7}} \\ &= 159 \text{ g } K_2Cr_2O_7\end{aligned}$$

(*continúa*)

Verificación Como una estimación a grandes rasgos, la masa debe estar dada por [molaridad (mol/L) × volumen (L) × masa molar (g/mol)] o [2 mol/L × 0.25 L × 300 g/mol] = 150 g. Por tanto, la respuesta es razonable.

Ejercicio de práctica ¿Cuál es la molaridad de 85.0 mL de una disolución de etanol (C_2H_5OH) que contiene 1.77 g de esta sustancia?

Problemas similares: 4.63, 4.66.

EJEMPLO 4.7

En un experimento bioquímico, un químico necesita agregar 3.81 g de glucosa a una mezcla de reacción. Calcule el volumen en mililitros de una disolución de glucosa de 2.53 *M* que deberá utilizar para la adición.

Estrategia En primer lugar debemos determinar el número de moles contenidos en 3.81 g de glucosa y después utilizar la ecuación (4.2) para calcular el volumen.

Solución A partir de la masa molar de glucosa, escribimos

$$3.81 \cancel{\text{g } C_6H_{12}O_6} \times \frac{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{180.2 \cancel{\text{g } C_6H_{12}O_6}} = 2.114 \times 10^{-2} \text{ mol } C_6H_{12}O_6$$

Observe que hemos manejado un dígito adicional al número de las cifras significativas para el paso intermedio.

Después calculamos el volumen de la disolución que contiene 2.114×10^{-2} moles de soluto. Al reordenar la ecuación (4.2) resulta

$$\begin{aligned} V &= \frac{n}{M} \\ &= \frac{2.114 \times 10^{-2} \text{ mol } C_6H_{12}O_6}{2.53 \text{ mol } C_6H_{12}O_6/\text{L disol}} \times \frac{1\,000 \text{ mL disol}}{1 \text{ L disol}} \\ &= 8.36 \text{ mL disol} \end{aligned}$$

Verificación Un litro de disolución contiene 2.53 moles de $C_6H_{12}O_6$. Por tanto, el número de moles en 8.36 mL o 8.36×10^{-3} L es (2.53 mol $\times 8.36 \times 10^{-3}$) o 2.12×10^{-2} moles. La pequeña diferencia se debe a las distintas formas de redondeo.

Problema similar: 4.65.

Ejercicio de práctica ¿Qué volumen (en mililitros) de una disolución de NaOH 0.315 *M* contiene 6.22 g de NaOH?

Dilución de disoluciones

Las disoluciones concentradas que no se utilizan normalmente, se guardan en el almacén del laboratorio. Con frecuencia estas disoluciones *stock* (de reserva) se diluyen antes de utilizarlas. La ***dilución*** es *el procedimiento que se sigue para preparar una disolución menos concentrada a partir de una más concentrada*.

Suponga que deseamos preparar 1 L de una disolución de $KMnO_4$ 0.400 *M* a partir de una disolución de $KMnO_4$ 1.00 *M*. Para ello necesitamos 0.400 moles de $KMnO_4$. Puesto que hay 1.00 mol de $KMnO_4$ en 1 L de una disolución de $KMnO_4$ 1.00 *M*, hay 0.400 moles de $KMnO_4$ en 0.400 L de la misma disolución:

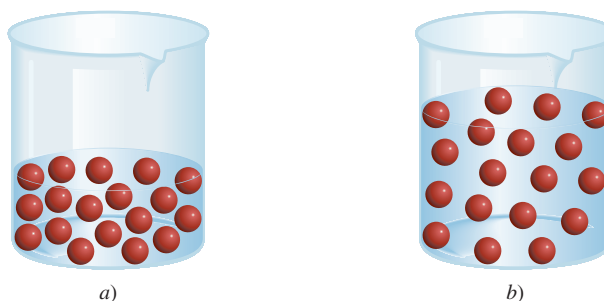
$$\frac{1.00 \text{ mol}}{1 \text{ L disol}} = \frac{0.400 \text{ mol}}{0.400 \text{ L disol}}$$

Por tanto, debemos tomar 400 mL de la disolución de $KMnO_4$ 1.00 *M* y diluirlos hasta 1 000 mL mediante la adición de agua (en un matraz volumétrico de 1 L). Este método da 1 L de la disolución deseada de $KMnO_4$ 0.400 *M*.

Dos disoluciones de $KMnO_4$ de concentraciones diferentes.

a)

b)

Figura 4.19 La dilución de una disolución más concentrada *a*) a una menos concentrada *b*) no cambia el número total de partículas de soluto (18).

Al efectuar un proceso de dilución, conviene recordar que al agregar más disolvente a una cantidad dada de la disolución concentrada, su concentración cambia (disminuye) sin que cambie el número de moles de soluto presente en la disolución (figura 4.19). En otras palabras,

moles de soluto antes de la dilución = moles de soluto después de la dilución

La molaridad se define como moles de soluto en un litro de disolución, de manera que el número de moles de soluto está dado por [vea la ecuación (4.2)]

$$\underbrace{\frac{\text{moles de soluto}}{\text{litros de disol}}}_{M} \times \underbrace{\text{volumen de disol (en litros)}}_{V} = \underbrace{\text{moles de soluto}}_{n}$$

o

$$MV = n$$

Como todo el soluto proviene de la disolución concentrada original, concluimos que n permanece sin cambios; es decir,

$$\underset{\text{moles de soluto antes de la dilución}}{M_iV_i} = \underset{\text{moles de soluto después de la dilución}}{M_fV_f} \quad (4.3)$$

donde M_i y M_f son las concentraciones molares de la disolución inicial y final, y V_i y V_f son los volúmenes respectivos de la disolución inicial y final. Desde luego, las unidades de V_i y V_f deben ser las mismas (mL o L) para que los cálculos funcionen. Para verificar que los resultados sean razonables, se debe asegurar que $M_i > M_f$ y $V_f > V_i$.

En el ejemplo 4.8 se muestra la aplicación de la ecuación (4.3).

EJEMPLO 4.8

Describa cómo prepararía 5.00×10^2 mL de una disolución de H_2SO_4 1.75 M, a partir de una disolución concentrada de H_2SO_4 8.61 M.

Estrategia Como la concentración de la disolución final es menor que la de la disolución original, éste es un proceso de dilución. Tenga presente que en la dilución, la concentración de la disolución disminuye, pero el número de moles del soluto sigue siendo el mismo.

Solución Preparamos el cálculo mediante la tabulación de los datos:

$$M_i = 8.61\ M \qquad M_f = 1.75\ M$$

$$V_i = ? \qquad V_f = 5.00 \times 10^2 \text{ mL}$$

(*continúa*)

Al sustituir en la ecuación (4.3)

$$(8.61\ M)(V_i) = (1.75\ M)(5.00 \times 10^2\ \text{mL})$$

$$V_i = \frac{(1.75\ M)(5.00 \times 10^2\ \text{mL})}{8.61\ M}$$

$$= 102\ \text{mL}$$

Por tanto, para obtener la concentración deseada debemos diluir 102 mL de la disolución de H_2SO_4 8.61 *M* con suficiente agua para obtener un volumen final de 5.00×10^2 mL en un matraz volumétrico de 500 mL.

Verificación El volumen inicial es menor que el volumen final, por tanto la respuesta es razonable.

Ejercicio de práctica ¿Cómo prepararía 2.00×10^2 mL de una disolución de NaOH 0.866 *M*, a partir de una disolución stock de 5.07 *M*?

Problemas similares: 4.71, 4.72.

Revisión de conceptos

¿Cuál es la concentración final de una solución de 0.6 M de NaCl si su volumen se ha duplicado y el número de moles se ha triplicado?

Ahora que hemos estudiado la concentración y dilución de las disoluciones, analizaremos los aspectos cuantitativos de las reacciones que ocurren en disolución acuosa, es decir, la *estequiometría de las disoluciones*. Las secciones 4.6 a 4.8 se centran en dos técnicas para estudiar la estequiometría de las disoluciones: el análisis gravimétrico y la valoración. Estas dos técnicas son las herramientas básicas del ***análisis cuantitativo***, que se ocupa de *la determinación de la cantidad o concentración de una sustancia en una muestra*.

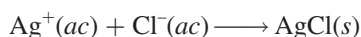
4.6 Análisis gravimétrico

El ***análisis gravimétrico*** es *una técnica analítica que se basa en la medición de la masa*. Un tipo de experimento de un análisis gravimétrico implica la formación, separación y determinación de la masa de un precipitado. Generalmente este procedimiento se aplica a compuestos iónicos. Una muestra de una sustancia de composición desconocida se disuelve en agua y se convierte en un precipitado al hacerla reaccionar con otra sustancia. El precipitado se filtra, se seca y se pesa. Si se conoce la masa y la fórmula química del precipitado formado, es posible calcular la masa de un componente químico determinado (es decir, el anión o el catión) en la muestra original. Por último, a partir de la masa del componente y de la masa de la muestra original, determinamos la composición porcentual en masa del componente en el compuesto original.

La siguiente reacción se estudia con mucha frecuencia en el análisis gravimétrico debido a que los reactivos se pueden obtener en forma pura

$$AgNO_3(ac) + NaCl(ac) \longrightarrow NaNO_3(ac) + AgCl(s)$$

La ecuación iónica neta es

$$Ag^+(ac) + Cl^-(ac) \longrightarrow AgCl(s)$$

El precipitado es el cloruro de plata (vea la tabla 4.2). Por ejemplo, si queremos determinar *experimentalmente* el porcentaje en masa de Cl en una muestra de NaCl, primero pesaremos

Este procedimiento permitiría determinar la pureza de la muestra de NaCl.

a)

b)

c)

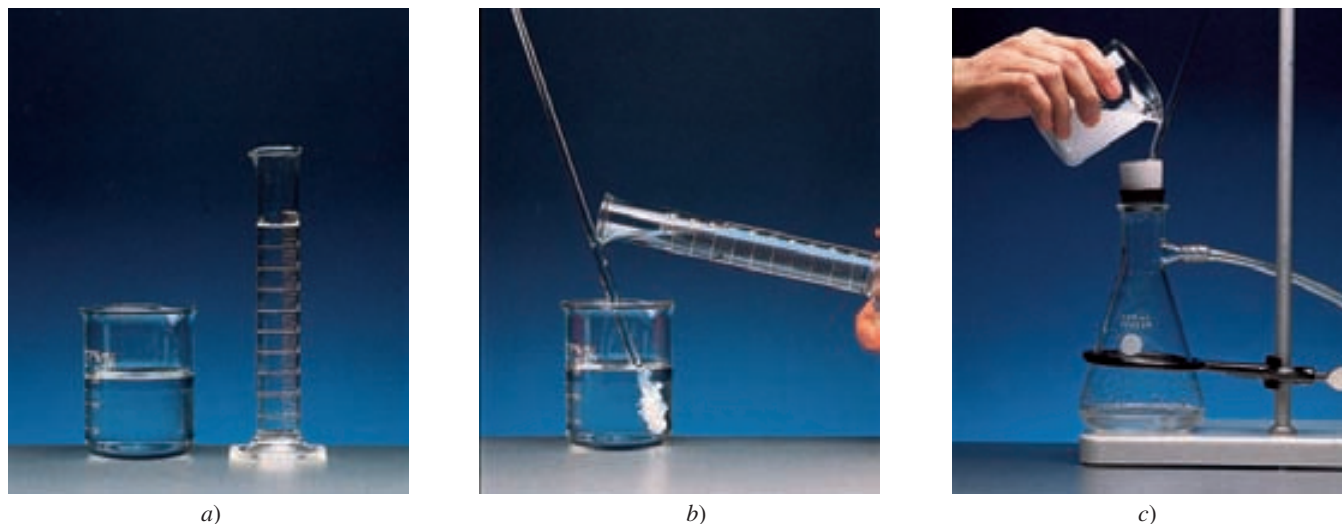



Figura 4.20 Pasos básicos para el análisis gravimétrico. *a*) Disolución que contiene una cantidad conocida de NaCl en un vaso. *b*) Precipitación de AgCl como resultado de la adición de una disolución de $AgNO_3$, mediante una probeta. En esta reacción el $AgNO_3$ es el reactivo en exceso y el NaCl es el reactivo limitante. *c*) La disolución que contiene el precipitado de AgCl se filtra a través de un crisol de disco sinterizado previamente pesado, el cual permite que el líquido (mas no el precipitado) pase a través de éste. Después el crisol se quita del dispositivo, se seca en un horno, y se pesa de nuevo. La diferencia entre esta masa y la del crisol vacío da la masa del precipitado de AgCl.

con exactitud una muestra de NaCl y luego se disuelve en agua. A continuación agregamos suficiente disolución de $AgNO_3$ a la disolución de NaCl para precipitar, como AgCl, todos los iones Cl^- que se encuentren en la disolución. En este procedimiento, el NaCl es el reactivo limitante y el $AgNO_3$ es el reactivo en exceso. El precipitado de AgCl se separa de la disolución por filtración, se seca y se pesa. Con los datos de la masa de AgCl podemos calcular la masa de Cl, utilizando para ello el porcentaje en masa de Cl en el AgCl. Puesto que esta misma cantidad de Cl estaba presente en la muestra original de NaCl, podemos calcular el porcentaje en masa de Cl en el NaCl. En la figura 4.20 se muestra este procedimiento.

El análisis gravimétrico es una técnica muy exacta, ya que la masa de la muestra se puede medir con bastante exactitud. Sin embargo, este procedimiento sólo puede aplicarse en reacciones que llegan a completarse o tienen un rendimiento cercano a 100%. Así, si el AgCl fuera ligeramente soluble en vez de ser insoluble, no sería posible eliminar todos los iones Cl^- de la disolución de NaCl y los cálculos subsecuentes serían erróneos.

En el ejemplo 4.9 se muestran los cálculos implicados en un experimento gravimétrico.

EJEMPLO 4.9

Una muestra de 0.5662 g de un compuesto iónico que contiene iones cloruro y un metal desconocido se disuelve en agua y se trata con un exceso de $AgNO_3$. Si se forma un precipitado de AgCl que pesa 1.0882 g, ¿cuál es el porcentaje en masa de Cl en el compuesto original?

Estrategia Se pide calcular el porcentaje en masa de Cl en la muestra desconocida, que es

$$\%\text{Cl} = \frac{\text{masa de Cl}}{0.5662 \text{ g de muestra}} \times 100\%$$

La única fuente de iones Cl^- es el compuesto original. Estos iones cloruro finalmente dan como resultado el precipitado de AgCl. ¿Podemos calcular la masa de los iones Cl^- si sabemos el porcentaje en masa de Cl en AgCl?

(*continúa*)

Solución Las masas molares de Cl y AgCl son 35.45 g y 143.4 g, respectivamente. Por tanto, el porcentaje en masa de Cl en AgCl está dado por

$$\%\text{Cl} = \frac{35.45 \text{ g Cl}}{143.4 \text{ g AgCl}} \times 100\%$$

$$= 24.72\%$$

Después, calculamos la masa de Cl en 1.0882 g de AgCl. Para ello convertimos 24.72% en 0.2472 y escribimos

$$\begin{aligned}\text{masa de Cl} &= 0.2472 \times 1.0882 \text{ g}\\ &= 0.2690 \text{ g}\end{aligned}$$

Como el compuesto original también contiene esta cantidad de iones Cl^-, el porcentaje en masa de Cl en el compuesto es

$$\%\text{Cl} = \frac{0.2690 \text{ g}}{0.5662 \text{ g}} \times 100\%$$

$$= 47.51\%$$

Problema similar: 4.78.

Ejercicio de práctica Una muestra de 0.3220 g de un compuesto iónico que contiene el ion bromuro (Br^-) se disuelve en agua y se trata con un exceso de $AgNO_3$. Si la masa del precipitado de AgBr formado es de 0.6964 g, ¿cuál es el porcentaje en masa de Br en el compuesto original?

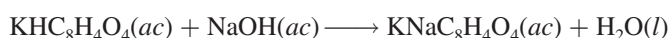
Observe que el análisis gravimétrico no establece totalmente la identidad de la sustancia desconocida. Así, en el ejemplo 4.9 no sabemos cuál es el catión. Sin embargo, conocer el porcentaje en masa de Cl ayuda bastante a limitar las posibilidades. Como no hay dos compuestos que teniendo el mismo anión (o catión) tengan la misma composición porcentual en masa, la comparación del porcentaje en masa obtenido del análisis gravimétrico con la masa calculada a partir de una serie de compuestos conocidos revelará la identidad del compuesto desconocido.

4.7 Valoraciones ácido-base

Los estudios cuantitativos de las reacciones de neutralización ácido-base se llevan a cabo en forma adecuada por medio de una técnica conocida como valoración. En una ***valoración***, *una disolución de concentración exactamente conocida*, denominada ***disolución estándar* (o *patrón*)**, *se agrega en forma gradual a otra disolución de concentración desconocida hasta que la reacción química entre las dos disoluciones se complete*. Si conocemos el volumen de la disolución patrón y de la disolución desconocida que se utilizaron en la valoración, además de conocer la concentración de la disolución patrón, podemos calcular la concentración de la disolución desconocida.

Hidrógenoftalato de potasio (KHP).

El hidróxido de sodio es una de las bases más utilizadas en el laboratorio. Sin embargo, es difícil obtener el hidróxido de sodio sólido en forma pura porque tiende a absorber agua del aire y sus disoluciones reaccionan con dióxido de carbono. Por ello, una disolución de hidróxido debe ser *estandarizada* antes de utilizarse en un trabajo analítico preciso. Las disoluciones de hidróxido de sodio se pueden estandarizar al titularlas contra una disolución ácida de concentración exactamente conocida. El ácido que se elige con mayor frecuencia es un ácido monoprótico llamado hidrógenoftalato de potasio (KHP), cuya fórmula molecular es $KHC_8H_4O_4$. El KHP es un sólido blanco, soluble, que se consigue comercialmente en forma muy pura. La reacción entre el KHP y el hidróxido de sodio es

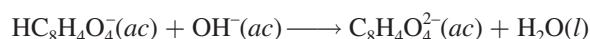
$$KHC_8H_4O_4(ac) + NaOH(ac) \longrightarrow KNaC_8H_4O_4(ac) + H_2O(l)$$

El KHP es un ácido débil.

a)

b)

Figura 4.21 *a*) Dispositivo para la valoración ácido-base. Se agrega una disolución de NaOH de la bureta a la disolución de KHP en un matraz Erlenmeyer. *b*) Cuando se alcanza el punto de equivalencia, aparece un color rosa rojizo. El color ha sido intensificado aquí para su representación visual.

y la ecuación iónica neta es

$$HC_8H_4O_4^-(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow C_8H_4O_4^{2-}(ac) + H_2O(l)$$

El procedimiento para la valoración se muestra en la figura 4.21. Primero se transfiere a un matraz Erlenmeyer una cantidad conocida de KHP y se le agrega un poco de agua destilada para disolverlo. A continuación se le agrega cuidadosamente una disolución de NaOH contenida en una bureta hasta que se alcanza el ***punto de equivalencia***, es decir, *el punto en el cual el ácido ha reaccionado o neutralizado completamente a la base*. El punto de equivalencia se detecta por un cambio brusco de color de un indicador que se ha añadido a la disolución del ácido. En las valoraciones ácido-base, los ***indicadores*** son *sustancias que tienen colores muy distintos en medio ácido y básico*. La fenolftaleína es un indicador muy utilizado que en medio ácido o neutro es incoloro, pero adquiere un color rosa intenso en disoluciones básicas. En el punto de equivalencia, todo el KHP presente ha sido neutralizado por el NaOH añadido y la disolución sigue siendo incolora. Sin embargo, con una sola gota más de la disolución de NaOH de la bureta, la disolución de inmediato se torna de un color rosa intenso, porque ahora es básica. En el ejemplo 4.10 se ilustra esta valoración.

EJEMPLO 4.10

En un experimento de valoración, un estudiante encuentra que se necesitan 23.48 mL de una disolución de NaOH para neutralizar 0.5468 g de KHP. ¿Cuál es la concentración (en molaridad) de la disolución de NaOH?

Estrategia Deseamos determinar la molaridad de la disolución de NaOH. ¿Cómo se define la molaridad?

(*continúa*)

El volumen de la disolución de NaOH se da en el problema. Por tanto, necesitamos encontrar el número de moles de NaOH para calcular la molaridad. En la ecuación anterior para la reacción entre KHP y NaOH mostrada en el texto vemos que 1 mol de KHP neutraliza a 1 mol de NaOH. ¿Cuántos moles de KHP están contenidos en 0.5468 g de KHP?

Solución Primero calculamos el número de moles de KHP utilizados en la valoración:

$$\text{moles de KHP} = 0.5468 \cancel{\text{ g KHP}} \times \frac{1 \text{ mol KHP}}{204.2 \cancel{\text{ g KHP}}}$$
$$= 2.678 \times 10^{-3} \text{ mol KHP}$$

Como 1 mol de KHP $\simeq$ 1 mol de NaOH, debe haber 2.678×10^{-3} moles de NaOH en 23.48 mL de la disolución de NaOH. Por último, calculamos la molaridad de esta disolución como sigue:

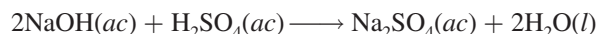
$$\text{molaridad de la disol de NaOH} = \frac{2.678 \times 10^{-3} \text{ mol NaOH}}{23.48 \cancel{\text{ mL disol}}} \times \frac{1000 \cancel{\text{ mL disol}}}{1 \text{ L disol}}$$
$$= 0.1141 \text{ mol NaOH}/1 \text{ L disol} = 0.1141\ M$$

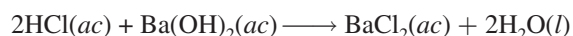
Problemas similares: 4.85, 4.86.

Ejercicio de práctica ¿Cuántos gramos de KHP se necesitan para neutralizar 18.64 mL de una disolución de NaOH 0.1004 *M*?

La reacción de neutralización entre NaOH y KHP es uno de los tipos más sencillos de reacciones ácido-base que se conocen. Suponga, sin embargo, que en lugar de KHP quisiéramos utilizar en la valoración un ácido diprótico, como el H_2SO_4. La reacción se puede representar como

$$2\text{NaOH}(ac) + \text{H}_2\text{SO}_4(ac) \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4(ac) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$$

El H_2SO_4 tiene dos protones ionizables.

Como 2 moles de NaOH $\simeq$ 1 mol de H_2SO_4, necesitamos el doble de NaOH para reaccionar completamente con una disolución H_2SO_4 de la *misma* concentración molar y volumen que un ácido monoprótico como el HCl. Por otro lado, necesitaríamos el doble de HCl para neutralizar una disolución de $Ba(OH)_2$ que tuviera la misma concentración y volumen que una disolución de NaOH, puesto que 1 mol de $Ba(OH)_2$ produce dos moles de iones OH^-:

$$2\text{HCl}(ac) + \text{Ba(OH)}_2(ac) \longrightarrow \text{BaCl}_2(ac) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$$

En los cálculos implicados en las valoraciones ácido-base, independientemente del ácido o de la base que participen en la reacción, debemos tomar en cuenta que el número total de moles de iones H^+ que han reaccionado en el punto de equivalencia debe ser igual al número de moles totales de los iones OH^- que han reaccionado.

En el ejemplo 4.11 se muestra la valoración de una disolución de NaOH con un ácido diprótico.

EJEMPLO 4.11

¿Cuántos mililitros (mL) de una disolución de NaOH 0.610 *M* se necesitan para neutralizar completamente 20.0 mL de una disolución de H_2SO_4 0.245 *M*?

Estrategia Deseamos calcular el volumen de la disolución de NaOH. Con base en la definición de molaridad [vea la ecuación (4.1)] escribimos:

se necesita encontrar

$$\text{L disol} = \frac{\text{mol NaOH}}{\text{molaridad}}$$

se desea calcular — dado

(continúa)

En la ecuación para la reacción de neutralización que se acaba de presentar, observamos que 1 mol de H_2SO_4 neutraliza 2 moles de NaOH. ¿Cuántos moles de H_2SO_4 están contenidos en 20.0 mL de una disolución de H_2SO_4 0.245 *M*? ¿Cuántos moles de NaOH neutralizaría esta cantidad de H_2SO_4?

Solución Primero calculamos el número de moles de H_2SO_4 en 20.0 mL de la disolución:

$$\text{moles de } H_2SO_4 = \frac{0.245 \text{ mol } H_2SO_4}{1\,000 \text{ mL disol}} \times 20.0 \text{ mL disol}$$

$$= 4.90 \times 10^{-3} \text{ mol } H_2SO_4$$

De la estequiometría observamos que 1 mol de $H_2SO_4 \triangleq$ 2 moles de NaOH. Por tanto, el número de moles de NaOH que ha reaccionado debe ser $2 \times 4.90 \times 10^{-3}$ moles, o 9.80×10^{-3} moles. De la definición de molaridad [vea la ecuación (4.1)] tenemos que

$$\text{litros de disol} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{molaridad}}$$

o

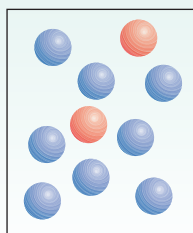
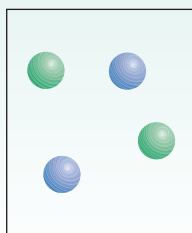
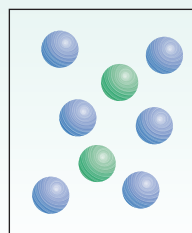
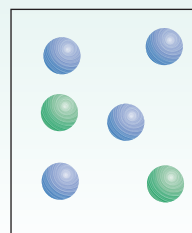
$$\text{volumen de NaOH} = \frac{9.80 \times 10^{-3} \text{ mol NaOH}}{0.610 \text{ mol/L disol}}$$

$$= 0.0161 \text{ L o } 16.1 \text{ mL}$$

Problema similar: 4.87 *b*), *c*).

Ejercicio de práctica ¿Cuántos mililitros de una disolución de H_2SO_4 1.28 *M* se requieren para neutralizar 60.2 mL de una disolución de KOH 0.427 *M*?

Revisión de conceptos

Una disolución de NaOH se mezcla con la solución ácida que se muestra en *a*). ¿Cuál de los diagramas mostrados en *b*)-*d*) corresponde a uno de los siguientes ácidos: HCl, H_2SO_4, H_3PO_4? Código de color: esferas azules (iones OH^-); esferas rojas (moléculas ácidas); esferas verdes (aniones de los ácidos). Suponga que todas las reacciones de neutralización ácido-base se van a completar.

a)

b)

c)

d)

4.8 Valoraciones redox

Como se mencionó antes, en las reacciones redox se transfieren electrones, en tanto que en las reacciones ácido-base se transfieren protones. Del mismo modo en que un ácido se puede valorar con una base, un agente oxidante se puede valorar con un agente reductor mediante un procedimiento semejante. Así, por ejemplo, podemos añadir con cuidado una disolución que contenga un agente oxidante a una disolución que contenga un agente reductor. El *punto de equivalencia* se alcanza cuando el agente reductor es completamente oxidado por el agente oxidante.

No hay tantos indicadores redox como indicadores ácido-base.

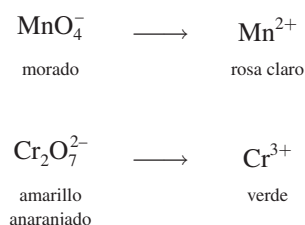
Igual que las valoraciones ácido-base, las valoraciones redox por lo general requieren un indicador que tenga un cambio de color nítido. En presencia de una gran cantidad de agente

Figura 4.22 De izquierda a derecha: disoluciones que contienen los iones MnO_4^-, Mn^{2+}, $Cr_2O_7^{2-}$ y Cr^{3+}.

reductor, el color del indicador es característico de su forma reducida. El indicador adopta el color que tiene en su forma oxidada cuando está presente en un medio oxidante. En el punto de equivalencia o cercano a éste ocurrirá un cambio nítido del color del indicador al pasar de una forma a la otra, por lo que el punto de equivalencia se puede identificar fácilmente.

El permanganato de potasio ($KMnO_4$) y el dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) son dos agentes oxidantes muy comunes. Como se muestra en la figura 4.22, los colores de los aniones permanganato y dicromato son muy diferentes de los colores que tienen las especies reducidas:

$$\underset{\text{morado}}{MnO_4^-} \longrightarrow \underset{\text{rosa claro}}{Mn^{2+}}$$

$$\underset{\text{amarillo anaranjado}}{Cr_2O_7^{2-}} \longrightarrow \underset{\text{verde}}{Cr^{3+}}$$

Por ello, estos agentes oxidantes se pueden utilizar por sí mismos como indicadores *internos* en una valoración redox, ya que los colores de las formas oxidada y reducida son muy distintos.

Las valoraciones redox requieren el mismo tipo de cálculos (basados en el método del mol) que las neutralizaciones ácido-base. Sin embargo, la diferencia entre éstas radica en que las ecuaciones y la estequiometría tienden a ser más complejas en las reacciones redox. En el siguiente ejemplo se ilustra una valoración redox.

Adición de una disolución de $KMnO_4$ de una bureta a una disolución de $FeSO_4$.

EJEMPLO 4.12

Se necesita un volumen de 16.42 mL de una disolución de $KMnO_4$ 0.1327 *M* para oxidar 25.00 mL de una disolución de $FeSO_4$ en medio ácido. ¿Cuál es la concentración, en molaridad, de la disolución de $FeSO_4$? La ecuación iónica neta es

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

Estrategia Deseamos calcular la molaridad de la disolución de $FeSO_4$. Según la definición de molaridad

$$\underset{\text{se desea calcular}}{\text{molaridad de } FeSO_4} = \frac{\overset{\text{se necesita encontrar}}{\text{mol } FeSO_4}}{\underset{\text{dado}}{\text{L disol}}}$$

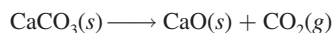
(*continúa*)

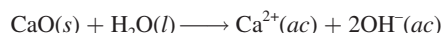
QUÍMICA *en acción*

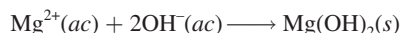
Metal proveniente del mar

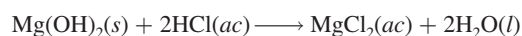
El magnesio es un metal ligero y valioso que se usa como material estructural, así como en aleaciones, baterías y en síntesis química. A pesar de que la corteza terrestre es rica en magnesio, es más económico "extraer" el metal del agua marina. El magnesio constituye el segundo catión más abundante en el mar (después del sodio); hay aproximadamente 1.3 g de magnesio en un kilogramo de agua marina. El proceso para extraer el magnesio del agua del mar emplea los tres tipos de reacciones que se analizaron en este capítulo: reacciones de precipitación, ácido-base y redox.

En la primera etapa de la recuperación del magnesio, la piedra caliza ($CaCO_3$) se calienta a altas temperaturas para producir cal viva, u óxido de calcio (CaO):

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

Cuando el óxido de calcio se trata con agua marina, forma hidróxido de calcio [$Ca(OH)_2$], el cual es ligeramente soluble y se ioniza para producir iones Ca^{2+} y OH^-:

$$CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca^{2+}(ac) + 2OH^-(ac)$$

El exceso de iones hidróxido provoca que se precipite el hidróxido de magnesio mucho menos soluble:

$$Mg^{2+}(ac) + 2OH^-(ac) \longrightarrow Mg(OH)_2(s)$$

El hidróxido de magnesio sólido se filtra y reacciona con el ácido clorhídrico para formar cloruro de magnesio ($MgCl_2$):

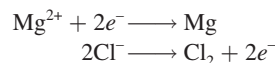
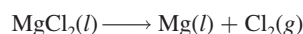
$$Mg(OH)_2(s) + 2HCl(ac) \longrightarrow MgCl_2(ac) + 2H_2O(l)$$

Después de evaporar el agua, el cloruro de magnesio sólido se funde en una celda de acero. El cloruro de magnesio fundido contiene tanto iones Mg^{2+} como Cl^-. Mediante un proceso denominado *electrólisis*, se hace pasar una corriente eléctrica a

El hidróxido de magnesio se obtiene del agua del mar en estanques de sedimentación en Dow Chemical Company que una vez operó en Freeport, Texas.

través de la celda para reducir los iones Mg^{2+} y oxidar los iones Cl^-. Las semirreacciones son

$$Mg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Mg$$
$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$$

La reacción general es

$$MgCl_2(l) \longrightarrow Mg(l) + Cl_2(g)$$

De esta forma se produce el magnesio metálico. El cloro gaseoso que se genera se puede convertir en ácido clorhídrico y reciclarse durante el proceso.

El volumen de la disolución de $FeSO_4$ se proporciona en el problema. Por tanto, necesitamos encontrar el número de moles de $FeSO_4$ para calcular la molaridad. Según la ecuación iónica neta, ¿cuál es la equivalencia estequiométrica entre Fe^{2+} y MnO_4^-? ¿Cuántos moles de $KMnO_4$ están contenidos en 16.42 mL de una disolución de $KMnO_4$ 0.1327 *M*?

Solución El número de moles de $KMnO_4$ en 16.42 mL de disolución es

$$\text{moles de } KMnO_4 = \frac{0.1327 \text{ mol } KMnO_4}{1000 \text{ mL disol}} \times 16.42 \text{ mL}$$
$$= 2.179 \times 10^{-3} \text{ mol } KMnO_4$$

(*continúa*)

De la ecuación observamos que 5 moles de $Fe^{2+} \simeq 1$ mol de MnO_4^-. Por tanto, el número de moles de $FeSO_4$ oxidado es

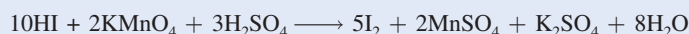
$$\text{moles de } FeSO_4 = 2.179 \times 10^{-3} \text{ mol } KMnO_4 \times \frac{5 \text{ mol } FeSO_4}{1 \text{ mol } KMnO_4}$$
$$= 1.090 \times 10^{-2} \text{ mol } FeSO_4$$

La concentración de la disolución de $FeSO_4$, en moles de $FeSO_4$ por litro de disolución, es

$$\text{molaridad de } FeSO_4 = \frac{\text{mol } FeSO_4}{\text{L disol}}$$
$$= \frac{1.090 \times 10^{-2} \text{ mol } FeSO_4}{25.00 \text{ mL disol}} \times \frac{1\,000 \text{ mL disol}}{1 \text{ L disol}}$$
$$= 0.4360 \; M$$

Problemas similares: 4.91, 4.92.

Ejercicio de práctica ¿Cuántos mililitros de una disolución de HI 0.206 *M* se necesitan para reducir 22.5 mL de una disolución de $KMnO_4$ 0.374 *M*, de acuerdo con la ecuación siguiente?

$$10HI + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 5I_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

El ensayo de Química en acción, de la página 158, describe un proceso industrial que implica los tipos de reacciones que se analizaron en este capítulo.

Ecuaciones básicas

$$\text{molaridad} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{litros de disolución}} \quad (4.1)$$ Cálculo de molaridad

$$M = \frac{n}{V} \quad (4.2)$$ Cálculo de molaridad

$$M_i V_i = M_f V_f \quad (4.3)$$ Dilución de disolución

Resumen de conceptos

1. Las disoluciones acuosas conducen la electricidad si los solutos son electrólitos. Si los solutos son no electrólitos, las disoluciones no conducirán la electricidad.
2. Las tres principales categorías de reacciones químicas que tienen lugar en disolución acuosa son las reacciones de precipitación, las reacciones ácido-base y las reacciones de oxidación-reducción.
3. A partir de las reglas generales acerca de las solubilidades de los compuestos iónicos, podemos predecir si en una reacción se formará un precipitado.
4. Los ácidos de Arrhenius se ionizan en agua para producir iones H^+, y las bases de Arrhenius se ionizan en agua para producir iones OH^-. Los ácidos de Brønsted donan protones y las bases de Brønsted los aceptan.
5. La reacción entre un ácido y una base se denomina neutralización.
6. En las reacciones redox, la oxidación y la reducción siempre ocurren de manera simultánea. La oxidación se caracteriza por la pérdida de electrones, la reducción por la ganancia de electrones.
7. Los números de oxidación facilitan el seguimiento de la distribución de la carga y se asignan a todos los átomos en un compuesto o ion de acuerdo con reglas específicas. La oxidación se puede definir como un incremento en el número de oxidación; la reducción se puede definir como una disminución en el número de oxidación.
8. Muchas reacciones redox se pueden clasificar como reacciones de combinación, descomposición, combustión, desplazamiento o desproporción.
9. La concentración de una disolución es la cantidad de soluto presente en una cantidad determinada de disolución. La molaridad expresa la concentración como el número de moles de soluto en 1 L de disolución.

10. Cuando se agrega un disolvente a una disolución, proceso conocido como dilución, disminuye la concentración (molaridad) de la disolución sin cambiar el número total de moles de soluto presente en la disolución.
11. El análisis gravimétrico es una técnica para determinar la identidad de un compuesto y la concentración de una disolución mediante la medición de la masa. Los experimentos gravimétricos muchas veces implican reacciones de precipitación.
12. En la valoración ácido-base, una disolución de concentración conocida (por ejemplo, una base) se agrega gradualmente a una disolución de concentración desconocida (por ejemplo, un ácido) con el fin de determinar la concentración desconocida. El punto en el cual la reacción en la valoración se completa, mostrado por el cambio en el color del indicador, se denomina punto de equivalencia.
13. Las valoraciones redox son similares a las valoraciones ácido-base. El punto en el cual la reacción de oxidación-reducción se completa se denomina punto de equivalencia.

Términos básicos

Preguntas y problemas

Propiedades de las disoluciones acuosas

Preguntas de repaso

4.1 Defina soluto, disolvente y disolución, describiendo el proceso de disolución de un sólido en un líquido.

4.2 ¿Cuál es la diferencia entre un no electrólito y un electrólito? ¿En qué difiere un electrólito débil de uno fuerte?

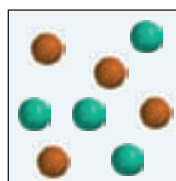
4.3 Describa el proceso de hidratación. ¿Qué propiedades del agua permiten que sus moléculas interactúen con los iones en una disolución?

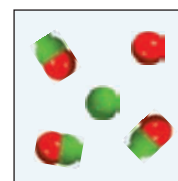
4.4 ¿Cuál es la diferencia entre los siguientes símbolos de las ecuaciones químicas: $\longrightarrow$ y $\rightleftharpoons$?

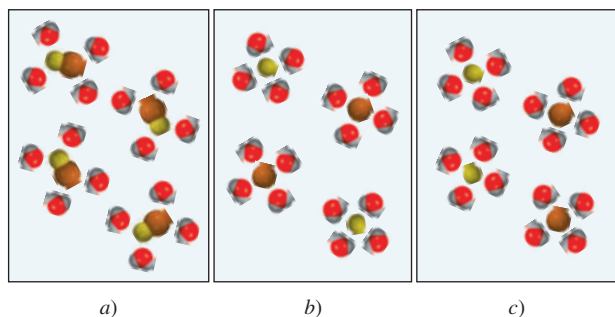
4.5 El agua es un electrólito extremadamente débil, por lo que no puede conducir la electricidad. ¿Por qué es frecuente que se prevenga para no utilizar aparatos eléctricos cuando se tienen mojadas las manos?

4.6 El fluoruro de litio (LiF) es un electrólito fuerte. ¿Qué especies están presentes en el LiF(*ac*)?

Problemas

4.7 En el diagrama se muestran las disoluciones acuosas de tres compuestos. Identifique cada compuesto como un no electrólito, un electrólito débil y un electrólito fuerte.

a)

b)

c)

4.8 ¿Cuál de los siguientes diagramas representa mejor la hidratación del NaCl cuando se disuelve en agua? El ion Cl^- es más grande en tamaño que el ion Na^+.

4.9 Identifique cada una de las siguientes sustancias como un electrólito fuerte, un electrólito débil, o un no electrólito: *a*) H_2O, *b*) KCl, *c*) HNO_3, *d*) CH_3COOH, *e*) $C_{12}H_{22}O_{11}$.

4.10 Identifique cada una de las siguientes sustancias como un electrólito fuerte, un electrólito débil o un no electrólito. *a*) $Ba(NO_3)_2$, *b*) Ne, *c*) NH_3, *d*) NaOH.

4.11 El flujo de corriente eléctrica a través de una disolución de un electrólito se debe únicamente al movimiento de *a*) electrones, *b*) cationes, *c*) aniones, *d*) cationes y aniones.

4.12 Prediga y explique cuál de los sistemas siguientes son conductores de electricidad: *a*) NaCl sólido, *b*) NaCl fundido, *c*) NaCl en disolución acuosa.

4.13 Se da un compuesto X soluble en agua. Describa cómo podría determinar si este compuesto es un electrólito o un no electrólito. Si es un electrólito, ¿cómo sabría si es fuerte o débil?

4.14 Explique por qué una disolución de HCl en benceno no conduce la electricidad, en tanto que sí lo hace en agua.

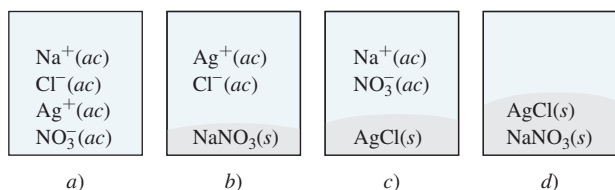
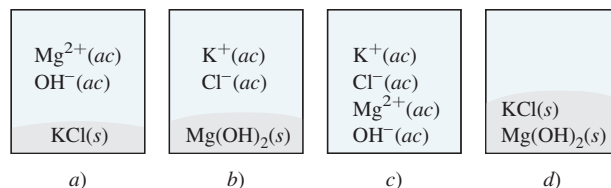
Reacciones de precipitación

Preguntas de repaso

4.15 ¿Cuál es la diferencia entre una ecuación iónica y una ecuación molecular?

4.16 ¿Qué ventaja tiene escribir las ecuaciones iónicas netas?

Problemas

4.17 Se mezclan dos disoluciones acuosas, de $AgNO_3$ y de NaCl. ¿Cuál de los siguientes diagramas representa mejor la mezcla?

4.18 Se mezclan dos disoluciones acuosas, de KOH y de $MgCl_2$. ¿Cuál de los siguientes diagramas representa mejor la mezcla?

4.19 Clasifique los compuestos siguientes como solubles o insolubles en agua: *a*) $Ca_3(PO_4)_2$, *b*) $Mn(OH)_2$, *c*) $AgClO_3$, *d*) K_2S.

4.20 Clasifique los compuestos siguientes como solubles o insolubles en agua: *a*) $CaCO_3$, *b*) $ZnSO_4$, *c*) $Hg(NO_3)_2$, *d*) $HgSO_4$, *e*) NH_4ClO_4.

4.21 Escriba las ecuaciones iónica y iónica neta para las reacciones siguientes:

a) $AgNO_3(ac) + Na_2SO_4(ac) \longrightarrow$

b) $BaCl_2(ac) + ZnSO_4(ac) \longrightarrow$

c) $(NH_4)2CO_3(ac) + CaCl_2(ac) \longrightarrow$

4.22 Escriba las ecuaciones iónica y iónica neta para las reacciones siguientes:

a) $Na_2S(ac) + ZnCl_2(ac) \longrightarrow$

b) $K_3PO_4(ac) + 3Sr(NO_3)_2(ac) \longrightarrow$

c) $Mg(NO_3)_2(ac) + 2NaOH(ac) \longrightarrow$

4.23 ¿En cuál de los procesos siguientes es más factible que se efectúe una reacción de precipitación? *a*) Al mezclar una disolución de $NaNO_3$ con una disolución de $CuSO_4$. *b*) Al mezclar una disolución de $BaCl_2$ con una disolución de K_2SO_4. Escriba la ecuación iónica neta para la reacción de precipitación.

4.24 Consulte la tabla 4.2 y sugiera un método por el cual se pueda separar: *a*) K^+ de Ag^+, *b*) Ba^{2+} de Pb^{2+}, *c*) NH_4^+ de Ca^{2+}, *d*) Ba^{2+} de Cu^{2+}. Suponga que todos los cationes están en disolución acuosa y el anión común es el ion nitrato.

Reacciones ácido-base

Preguntas de repaso

4.25 Enumere las propiedades generales de ácidos y bases.

4.26 Dé las definiciones de Arrhenius y de Brønsted de un ácido y de una base. ¿Por qué son de mayor utilidad las definiciones de Brønsted para describir las propiedades ácido-base?

4.27 Dé un ejemplo de un ácido monoprótico, un ácido diprótico y un ácido triprótico.

4.28 ¿Cuáles son las características de una reacción de neutralización ácido-base?

4.29 ¿Qué factores califican a un compuesto como una sal? Especifique cuáles de los siguientes compuestos son sales: CH_4, NaF, NaOH, CaO, $BaSO_4$, HNO_3, NH_3, KBr.

4.30 Identifique los siguientes compuestos como ácido o base, fuerte o débil: *a*) NH_3, *b*) H_3PO_4, *c*) LiOH, *d*) HCOOH (ácido fórmico), *e*) H_2SO_4, *f*) HF, *g*) $Ba(OH)_2$.

Problemas

4.31 Identifique cada una de las especies siguientes como un ácido o una base de Brønsted o como ambos: *a*) HI, *b*) CH_3COO^-, *c*) $H_2PO_4^-$, *d*) HSO_4^-.

4.32 Identifique cada una de las especies siguientes como un ácido o una base de Brønsted o como ambos: *a*) PO_4^{3-}, *b*) ClO_2^-, *c*) NH_4^+, *d*) HCO_3^-.

4.33 Balancee las siguientes ecuaciones y escriba las ecuaciones iónicas y las ecuaciones iónicas netas correspondientes (cuando sea apropiado):

a) $HBr(ac) + NH_3(ac) \longrightarrow$

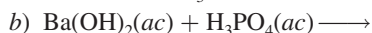
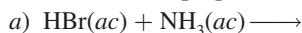
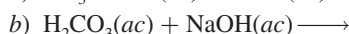
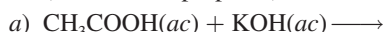
b) $Ba(OH)_2(ac) + H_3PO_4(ac) \longrightarrow$

c) $HClO_4(ac) + Mg(OH)_2(s) \longrightarrow$

4.34 Balancee las siguientes ecuaciones y escriba las ecuaciones iónicas y las ecuaciones iónicas netas correspondientes (cuando sea apropiado):

a) $CH_3COOH(ac) + KOH(ac) \longrightarrow$

b) $H_2CO_3(ac) + NaOH(ac) \longrightarrow$

c) $HNO_3(ac) + Ba(OH)_2(ac) \longrightarrow$

Reacciones de oxidación-reducción

Preguntas de repaso

4.35 Dé un ejemplo de una reacción redox de combinación, de descomposición y de desplazamiento.

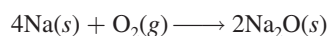
4.36 Todas las reacciones de combustión son reacciones redox. ¿Es falso o verdadero? Explique.

4.37 ¿Qué es el número de oxidación? ¿Cómo se utiliza para identificar las reacciones redox? Explique por qué, con excepción de los compuestos iónicos, el número de oxidación no tiene un significado físico.

4.38 *a*) Sin consultar la figura 4.11, dé los números de oxidación de los metales alcalinos y alcalinotérreos en sus compuestos. *b*) Dé los números de oxidación máximos que pueden tener los elementos de los grupos 3A al 7A.

4.39 ¿Cómo está organizada la serie de actividad? ¿Cómo se utiliza para estudiar las reacciones redox?

4.40 Utilice la siguiente reacción para definir reacción redox, semirreacción, agente oxidante, agente reductor:

$$4Na(s) + O_2(g) \longrightarrow 2Na_2O(s)$$

4.41 ¿Es posible tener una reacción en la cual haya oxidación pero no reducción? Explique.

4.42 ¿Qué se requiere para que un elemento experimente reacciones de desproporción? Nombre cinco elementos comunes que sean factibles de participar en este tipo de reacciones.

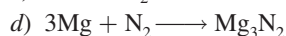
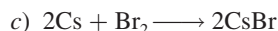
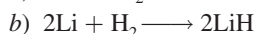
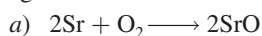
Problemas

4.43 Para las reacciones redox completas que se muestran a continuación: *i*) divida cada reacción en sus semirreacciones; *ii*) identifique al agente oxidante; *iii*) identifique al agente reductor.

a) $2Sr + O_2 \longrightarrow 2SrO$

b) $2Li + H_2 \longrightarrow 2LiH$

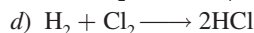
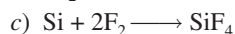
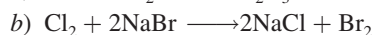
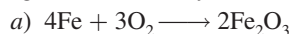
c) $2Cs + Br_2 \longrightarrow 2CsBr$

d) $3Mg + N_2 \longrightarrow Mg_3N_2$

4.44 Para las reacciones redox completas que se muestran a continuación, escriba las semirreacciones e identifique los agentes oxidantes y reductores:

a) $4Fe + 3O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3$

b) $Cl_2 + 2NaBr \longrightarrow 2NaCl + Br_2$

c) $Si + 2F_2 \longrightarrow SiF_4$

d) $H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$

4.45 Acomode las siguientes especies en orden creciente del número de oxidación del átomo de azufre: *a*) H_2S, *b*) S_8, *c*) H_2SO_4, *d*) S^{2-}, *e*) HS^-, *f*) SO_2, *g*) SO_3.

4.46 El fósforo forma muchos oxiácidos. Indique el número de oxidación de este elemento en cada uno de los siguientes ácidos: *a*) HPO_3, *b*) H_3PO_2, *c*) H_3PO_3, *d*) H_3PO_4, *e*) $H_4P_2O_7$, *f*) $H_5P_3O_{10}$.

4.47 Dé el número de oxidación de los átomos subrayados en las siguientes moléculas y iones: *a*) $\underline{Cl}F$, *b*) $\underline{I}F_7$,*c*) $\underline{C}H_4$, *d*) $\underline{C}_2H_2$, *e*) $\underline{C}_2H_4$, *f*) $K_2\underline{Cr}O_4$, *g*) $K_2\underline{Cr}_2O_7$, *h*) $K\underline{Mn}O_4$, *i*) $NaH\underline{C}O_3$, *j*) $\underline{Li}_2$, *k*) $Na\underline{I}O_3$, *l*) $K\underline{O}_2$, *m*) $\underline{P}F_6^2$, *n*) $K\underline{Au}Cl_4$.

4.48 Dé el número de oxidación de las siguientes especies: H_2, Se_8, P_4, O, U, As_4, B_{12}.

4.49 Dé el número de oxidación de los átomos subrayados en las siguientes moléculas y iones: *a*) $\underline{Cs}_2O$, *b*) $Ca\underline{I}_2$, *c*) $\underline{Al}_2O_3$, *d*) $H_3\underline{As}O_3$, *e*) $\underline{Ti}O_2$, *f*) $\underline{Mo}O_4^{2-}$, *g*) $\underline{Pt}Cl_4^{2-}$, *h*) $\underline{Pt}Cl_6^{2-}$, *i*) $\underline{Sn}F_2$, *j*) $\underline{Cl}F_3$, *k*) $\underline{Sb}F_6^2$.

4.50 Dé el número de oxidación de los átomos subrayados en las siguientes moléculas y iones: *a*) $Mg_3\underline{N}_2$, *b*) $Cs\underline{O}_2$, *c*) $Ca\underline{C}_2$, *d*) $\underline{C}O_3^{2-}$, *e*) $\underline{C}_2O_4^{2-}$, *f*) $Zn\underline{O}_2^{2-}$, *g*) $Na\underline{B}H_4$, *h*) $\underline{W}O_4^{2-}$.

4.51 El ácido nítrico es un agente oxidante fuerte. Deduzca cuál de las especies siguientes es la que tiene *menos* probabilidad de formarse cuando el ácido nítrico reacciona con un agente reductor fuerte como el zinc metálico; explique por qué: N_2O, NO, NO_2, N_2O_4, N_2O_5, NH_4^+.

4.52 ¿Cuáles de los metales siguientes pueden reaccionar con agua? *a*) Au, *b*) Li, *c*) Hg, *d*) Ca, *e*) Pt.

4.53 En los términos del número de oxidación, uno de los óxidos siguientes no reaccionaría con el oxígeno molecular: NO, N_2O, SO_2, SO_3, P_4O_6. ¿Cuál es este óxido? ¿Por qué?

4.54 Prediga el resultado de las reacciones representadas por las siguientes ecuaciones utilizando la serie de actividad, y efectúe el balance de las ecuaciones.

a) $Cu(s) + HCl(ac) \longrightarrow$

b) $I_2(s) + NaBr(ac) \longrightarrow$

c) $Mg(s) + CuSO_4(ac) \longrightarrow$

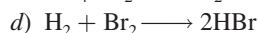
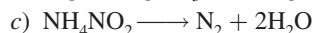
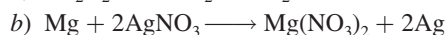
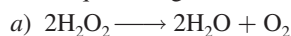
d) $Cl_2(g) + KBr(ac) \longrightarrow$

4.55 Clasifique las siguientes reacciones redox:

a) $2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$

b) $Mg + 2AgNO_3 \longrightarrow Mg(NO_3)_2 + 2Ag$

c) $NH_4NO_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$

d) $H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr$

4.56 Clasifique las siguientes reacciones redox:

a) $P_4 + 10Cl_2 \longrightarrow 4PCl_5$

b) $2NO \longrightarrow N_2 + O_2$

c) $Cl_2 + 2KI \longrightarrow 2KCl + I_2$

d) $3HNO_2 \longrightarrow HNO_3 + H_2O + 2NO$

Concentración de disoluciones

Preguntas de repaso

4.57 Escriba la ecuación para calcular la molaridad. ¿Por qué es ésta una unidad de concentración conveniente en química?

4.58 Describa los pasos implicados en la preparación de una disolución de concentración molar conocida utilizando un matraz volumétrico.

Problemas

4.59 Calcule la masa de KI, en gramos, que se requiere para preparar 5.00×10^2 mL de una disolución 2.80 *M*.

4.60 Describa cómo prepararía 250 mL de una disolución de $NaNO_3$ 0.707 *M*.

4.61 ¿Cuántos moles de $MgCl_2$ están presentes en 60.0 mL de una disolución de $MgCl_2$ 0.100 *M*?

4.62 ¿Cuántos gramos de KOH están presentes en 35.0 mL de una disolución 5.50 *M*?

4.63 Calcule la molaridad de cada una de las siguientes disoluciones: *a*) 29.0 g de etanol (C_2H_5OH) en 545 mL de disolución, *b*) 15.4 g de sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) en 74.0 mL de disolución, *c*) 9.00 g de cloruro de sodio (NaCl) en 86.4 mL de disolución.

4.64 Calcule la molaridad de cada una de las siguientes disoluciones: *a*) 6.57 g de metanol (CH_3OH) en 1.50×10^2 mL de disolución, *b*) 10.4 g de cloruro de calcio ($CaCl_2$) en 2.20×10^2 mL de disolución, *c*) 7.82 g de naftaleno ($C_{10}H_8$) en 85.2 mL de disolución de benceno.

4.65 Calcule el volumen en mL de disolución requerida para tener lo siguiente: *a*) 2.14 g de cloruro de sodio a partir de una disolución 0.270 *M*, *b*) 4.30 g de etanol a partir de una disolución 1.50 *M*, *c*) 0.85 g de ácido acético (CH_3COOH) a partir de una disolución 0.30 *M*.

4.66 Determine los gramos de cada uno de los siguientes solutos que se necesitan para preparar 2.50×10^2 mL de una disolución 0.100 *M* de: *a*) yoduro de cesio (CsI), *b*) ácido sulfúrico (H_2SO_4), *c*) carbonato de sodio (Na_2CO_3), *d*) dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$), *e*) permanganato de potasio ($KMnO_4$).

Dilución de disoluciones

Preguntas de repaso

4.67 Describa los pasos básicos implicados en la dilución de una disolución de concentración conocida.

4.68 Escriba la ecuación que permite calcular la concentración de una disolución diluida. Asigne las unidades a todos los términos.

Problemas

4.69 Describa cómo se prepara 1.00 L de una disolución de HCl 0.646 *M* a partir de una disolución de HCl 2.00 *M*.

4.70 A 25.0 mL de una disolución de KNO_3 0.866 *M* se le agrega agua hasta que el volumen de la disolución es de 500 mL exactos. ¿Cuál es la concentración de la disolución final?

4.71 ¿Cómo prepararía 60.0 mL de disolución de HNO_3 0.200 *M* a partir de una disolución concentrada de HNO_3 4.00 *M*?

4.72 Se tienen 505 mL de una disolución de HCl 0.125 *M* y se quiere diluir para hacerla exactamente 0.100 *M*. ¿Qué cantidad de agua debe añadirse? Suponga que los volúmenes son aditivos.

4.73 Se mezclan 35.2 mL de una disolución de $KMnO_4$ 1.66 *M* con 16.7 mL de disolución de $KMnO_4$ 0.892 *M*. Calcule la concentración de la disolución final.

4.74 Se mezclan 46.2 mL de una disolución de nitrato de calcio [$Ca(NO_3)_2$] 0.568 *M* con 80.5 mL de una disolución de nitrato de calcio 1.396 *M*. Calcule la concentración de la disolución final.

Análisis gravimétrico

Preguntas de repaso

4.75 Describa las etapas básicas de un análisis gravimétrico. ¿En qué forma ayuda este método a identificar un compuesto o a determinar su pureza si se conoce su fórmula?

4.76 En el análisis gravimétrico de los cloruros se debe utilizar agua destilada. ¿Por qué?

Problemas

4.77 Si se agregan 30.0 mL de una disolución de $CaCl_2$ 0.150 *M* a 15.0 mL de una disolución de $AgNO_3$ 0.100 *M*, ¿cuál es la masa en gramos del precipitado de AgCl?

4.78 Una muestra de 0.6760 g de un compuesto desconocido, que contiene iones bario (Ba^{2+}), se disuelve en agua y se trata con un exceso de Na_2SO_4. Si la masa del precipitado de $BaSO_4$ formado es de 0.4105 g, ¿cuál es el porcentaje en masa de Ba en el compuesto original desconocido?

4.79 ¿Cuántos gramos de NaCl se necesitan para precipitar la mayor parte de los iones Ag^+ de 2.50×10^2 mL de una disolución de $AgNO_3$ 0.0113 *M*? Escriba la ecuación iónica neta para la reacción.

4.80 La concentración de iones Cu^{2+} en el agua (que también contiene iones sulfato) que descarga cierta planta industrial, se determina agregando una disolución de sulfuro de sodio (Na_2S) en exceso a 0.800 L del agua. La ecuación molecular es

$$Na_2S(ac) + CuSO_4(ac) \longrightarrow Na_2SO_4(ac) + CuS(s)$$

Escriba la ecuación iónica neta y calcule la concentración molar de Cu^{2+} en la muestra de agua si se formaron 0.0177 g de CuS sólido.

Valoraciones ácido-base

Preguntas de repaso

4.81 Describa las etapas básicas de una valoración ácido-base. ¿Por qué esta técnica es de gran valor práctico?

4.82 ¿Cómo funciona un indicador ácido-base?

4.83 Una estudiante llevó a cabo dos valoraciones usando una disolución de NaOH de una concentración desconocida en la bureta. En una valoración pesó 0.2458 g de KHP (vea la página 153) y lo transfirió a un matraz Erlenmeyer. Después agregó 20.00 mL de agua destilada para disolver el ácido. En la otra valoración, pesó 0.2507 g de KHP pero agregó 40.00 mL de agua destilada para disolver el ácido. En caso de que no hubiera error experimental, ¿obtendría el mismo resultado para la concentración de la disolución de NaOH?

4.84 ¿El volumen de una disolución de NaOH 0.10 *M* necesario para valorar 25.0 mL de una disolución de HNO_2 0.10 *M* (un ácido débil) sería diferente de la necesaria para valorar 25.0 mL de una disolución HCl 0.10 *M* (un ácido fuerte)?

Problemas

4.85 Se necesitan 18.68 mL de una disolución KOH para neutralizar 0.4218 g de KHP. ¿Cuál es la concentración (en molaridad) de la disolución de KOH?

4.86 Calcule la concentración (en molaridad) de una disolución de NaOH si se necesitan 25.0 mL de la disolución para neutralizar 17.4 mL de una disolución de HCl 0.312 *M*.

4.87 Calcule el volumen en mL de una disolución de NaOH 1.420 *M* requerido para valorar las disoluciones siguientes:

a) 25.00 mL de una disolución de HCl 2.430 *M*

b) 25.00 mL de una disolución de H_2SO_4 4.500 *M*

c) 25.00 mL de una disolución de H_3PO_4 1.500 *M*

4.88 Qué volumen de una disolución de HCl 0.500 *M* se necesita para neutralizar por completo cada una de las disoluciones siguientes:

a) 10.0 mL de una disolución de NaOH 0.300 *M*

b) 10.0 mL de una disolución de $Ba(OH)_2$ 0.200 *M*

Valoraciones redox

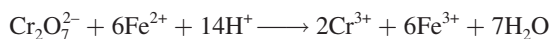
Preguntas de repaso

4.89 ¿Cuáles son las semejanzas y las diferencias entre las valoraciones ácido-base y las valoraciones redox?

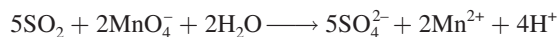
4.90 Explique por qué el permanganato de potasio ($KMnO_4$) y el dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) pueden funcionar como indicadores internos en las valoraciones redox.

Problemas

4.91 El hierro(II) se puede oxidar por una disolución ácida de $K_2Cr_2O_7$ de acuerdo con la ecuación iónica neta:

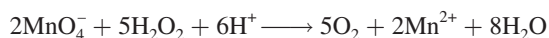
$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

Si se utilizan 26.0 mL de una disolución de $K_2Cr_2O_7$ 0.0250 *M* para valorar 25.0 mL de una disolución que contiene iones Fe^{2+}, ¿cuál es la concentración molar del Fe^{2+}?

4.92 El SO_2 presente en el aire es el principal responsable del fenómeno de la lluvia ácida. Se puede determinar su concentración al valorarlo con una disolución patrón o estándar de permanganato de potasio, en la forma siguiente:

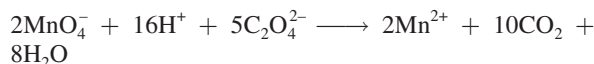
$$5SO_2 + 2MnO_4^- + 2H_2O \longrightarrow 5SO_4^{2-} + 2Mn^{2+} + 4H^+$$

Calcule el número de gramos de SO_2 presentes en una muestra de aire si en la valoración se requieren 7.37 mL de una disolución de $KMnO_4$ 0.00800 *M*.

4.93 Una muestra de un mineral de hierro (que contiene únicamente iones Fe^{2+}) que pesa 0.2792 g se disolvió en una disolución de un ácido diluido; todo el Fe(II) se convirtió en iones Fe(III). La disolución requirió en la valoración 23.30 mL de una disolución de $K_2Cr_2O_7$ 0.0194 *M*. Calcule el porcentaje en masa de hierro en la muestra. (*Ayuda:* Vea el problema 4.91 para la ecuación balanceada.)

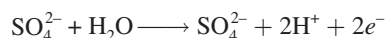
4.94 La concentración de una disolución de peróxido de hidrógeno se puede determinar adecuadamente al valorarla contra una disolución estandarizada de permanganato de potasio, en medio ácido, de acuerdo con la ecuación siguiente:

$$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \longrightarrow 5O_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

Si se requieren 36.44 mL de una disolución de $KMnO_4$ 0.01652 *M* para oxidar completamente 25.00 mL de una disolución de H_2O_2, calcule la molaridad de esta disolución.

4.95 El ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) está presente en muchas plantas y vegetales. Si se requieren 24.0 mL de una disolución de $KMnO_4$ 0.0100 *M* para valorar 1.00 g de una muestra de $H_2C_2O_4$ hasta el punto de equivalencia, ¿cuál es el porcentaje en masa de $H_2C_2O_4$ en la muestra? La ecuación iónica neta es

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 5C_2O_4^{2-} \longrightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$$

4.96 Una muestra de 15.0 mL de una disolución de ácido oxálico requiere 25.2 mL de NaOH 0.149 *M* para la neutralización. Calcule el volumen necesario de una disolución $KMnO_4$ 0.122 *M* para hacer reaccionar una segunda muestra de 15.0 mL de la disolución de ácido oxálico. (*Ayuda:* El ácido oxálico es un ácido diprótico. Vea el problema 4.95 para la ecuación redox.)

4.97 El ion yodato, IO_3^-, oxida al ion SO_3^{2-} en disolución ácida. La semirreacción para la oxidación es

$$SO_4^{2-} + H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^-$$

Una muestra de 100.0 mL de una disolución que contiene 1.390 g de KIO_3, reacciona con 32.5 mL de disolución de Na_2SO_3 0.500 *M*. ¿Cuál es el estado de oxidación final del yodo después de que la reacción ha ocurrido?

4.98 El oxalato de calcio (CaC_2O_4), componente principal de los cálculos renales, es insoluble en agua. Por esta razón, se puede usar para determinar la cantidad de iones Ca^{2+} presentes en los fluidos como la sangre. El oxalato de calcio aislado de la sangre se disuelve en ácido y se valora con una disolución patrón o estándar de $KMnO_4$, como se muestra en el problema 4.95. En una prueba se encontró que la valoración del oxalato de calcio obtenido de una muestra de 10.0 mL de sangre consumió 24.2 mL de disolución de $KMnO_4$ 9.56×10^{-4} M. Calcule el número de miligramos de calcio por mililitro de sangre.

Problemas adicionales

4.99 Clasifique las siguientes reacciones de acuerdo con los tipos que se estudiaron en este capítulo:

a) $Cl_2 + 2OH^- \longrightarrow Cl^- + ClO^- + H_2O$

b) $Ca^{2+} + CO_3^{2-} \longrightarrow CaCO_3$

c) $NH_3 + H^+ \longrightarrow NH_4^+$

d) $2CCl_4 + CrO_4^{2-} \longrightarrow 2COCl_2 + CrO_2Cl_2 + 2Cl^-$

e) $Ca + F_2 \longrightarrow CaF_2$

f) $2Li + H_2 \longrightarrow 2LiH$

g) $Ba(NO_3)_2 + Na_2SO_4 \longrightarrow 2NaNO_3 + BaSO_4$

h) $CuO + H_2 \longrightarrow Cu + H_2O$

i) $Zn + 2HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2$

j) $2FeCl_2 + Cl_2 \longrightarrow 2FeCl_3$

k) $LiOH + HNO_3 \longrightarrow LiNO_3 + H_2O$

4.100 El oxígeno (O_2) y el dióxido de carbono (CO_2) son gases incoloros e inodoros. Sugiera dos pruebas químicas que permitan distinguir entre estos dos gases.

4.101 ¿Cuáles de las siguientes disoluciones acuosas se esperaría que condujeran mejor la electricidad a 25°C? Justifique sus respuestas.

a) 0.20 M NaCl

b) 0.60 M CH_3COOH

c) 0.25 M HCl

d) 0.20 M $Mg(NO_3)_2$

4.102 Una muestra de 5.00×10^2 mL de una disolución de HCl 2.00 M se trata con 4.47 g de magnesio. Calcule la concentración de la disolución del ácido después de que todo el metal ha reaccionado. Suponga que el volumen de la disolución permanece constante.

4.103 Calcule el volumen de una disolución de $CuSO_4$ 0.156 M que reaccionaría con 7.89 g de zinc.

4.104 El carbonato de sodio (Na_2CO_3) se puede obtener en forma muy pura, por lo que se puede usar para estandarizar disoluciones de ácidos. ¿Cuál es la molaridad de una disolución de HCl si se requieren 28.3 mL de esta disolución para reaccionar con 0.256 g de Na_2CO_3?

4.105 Una muestra de 3.664 g de un ácido monoprótico se disolvió en agua. Se consumieron 20.27 mL de una disolución de NaOH 0.1578 M para neutralizar el ácido. Calcule la masa molar del ácido.

4.106 El ácido acético (CH_3COOH) es un ingrediente importante del vinagre. Una muestra de 50.0 mL de un vinagre comercial se valoró con una disolución de NaOH 1.00 M. ¿Cuál es la concentración molar (en M) del ácido acético en el vinagre si se necesitaron 5.75 mL de la base para la valoración?

4.107 Se diluyeron 15.00 mL de una disolución de nitrato de potasio (KNO_3) a 125.0 mL; posteriormente 25.00 mL de esta disolución se diluyeron a un volumen de 1.000×10^3 mL. La concentración de la disolución final es de 0.00383 M. Calcule la concentración de la disolución original.

4.108 Cuando se colocaron 2.50 g de una barra de zinc en una disolución de $AgNO_3$, se formó plata metálica sobre la superficie de la barra. Después de cierto tiempo, la barra se sacó de la disolución, se secó y se pesó. Si la masa de la barra fue de 3.37 g, calcule la masa de Ag y Zn metálicos presentes.

4.109 Calcule la masa del precipitado que se forma al mezclar 2.27 L de una disolución de $Ba(OH)_2$ 0.0820 M con 3.06 L de Na_2SO_4 0.0664 M.

4.110 Calcule la concentración del ácido (o base) remanente en la disolución cuando se agregan 10.7 mL de HNO_3 0.211 M a 16.3 mL de NaOH 0.258 M.

4.111 *a*) Describa la preparación del hidróxido de magnesio [$Mg(OH)_2$] y prediga su solubilidad. *b*) La leche de magnesia contiene principalmente $Mg(OH)_2$ y es eficaz en contra de la acidez estomacal (originada en gran parte por al ácido clorhídrico). Calcule el volumen de una disolución de HCl 0.035 M (una concentración típica de ácido de un estómago con malestar) necesario para que reaccione con dos cucharadas (aproximadamente 10 mL) de leche de magnesia [0.080 g de $Mg(OH)_2$/mL].

4.112 Una muestra de 1.00 g de un metal X (que se sabe forma iones X^{2+}) se agregó a 0.100 L de H_2SO_4 0.500 M. Una vez que reaccionó todo el metal, el ácido remanente requirió 0.0334 L de disolución de NaOH 0.500 M para la neutralización. Calcule la masa molar del metal e identifique este elemento.

4.113 Una definición cuantitativa de solubilidad indica que es el número máximo de gramos de un soluto que se disolverá en un volumen dado de agua a una temperatura específica. Describa un experimento que permita determinar la solubilidad de un compuesto soluble.

4.114 Se mezclan 60.0 mL de una disolución de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) 0.513 M con 120.0 mL de una disolución de glucosa 2.33 M. ¿Cuál es la concentración de la disolución final? Suponga que los volúmenes son aditivos.

4.115 Un compuesto iónico X sólo es ligeramente soluble en agua. ¿Qué prueba emplearía para demostrar que el compuesto realmente se disuelve en agua hasta cierto grado?

4.116 A un estudiante se le da una muestra que puede ser sulfato de hierro(II) o sulfato de hierro(III). Sugiera un procedimiento químico para identificar el compuesto. (Ambos compuestos de hierro son solubles en agua.)

4.117 A usted se le da un líquido incoloro. Describa tres pruebas químicas que podría llevar a cabo para demostrar que el líquido es agua.

4.118 Mediante el aparato que se muestra en la figura 4.1, un estudiante encontró que una disolución de ácido sulfúrico ocasionó que el foco se encendiera intensamente. Sin em-

bargo, después de añadir cierta cantidad de una disolución de hidróxido de bario [$Ba(OH)_2$], la luz del foco empezó a disminuir a pesar de que el $Ba(OH)_2$ también es un electrólito fuerte. Explique lo que ocurrió.

4.119 Se le da un compuesto soluble de fórmula molecular desconocida. *a*) Describa tres pruebas que puedan demostrar que el compuesto es un ácido. *b*) Una vez que haya demostrado que el compuesto es un ácido, describa cómo podría determinar su masa molar utilizando una disolución de NaOH de concentración conocida. (Suponga que el ácido es monoprótico.) *c*) ¿Cómo sabría si el ácido es fuerte o débil? Para llevar a cabo el experimento, se le proporciona una muestra de NaCl y un aparato como el que se muestra en la figura 4.1.

4.120 Se le proporcionan dos disoluciones incoloras, una de ellas contiene NaCl y la otra contiene sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$). Sugiera una prueba química y una física que le pudiera ayudar a distinguir entre estas dos disoluciones.

4.121 La concentración de iones plomo (Pb^{2+}) en una muestra de agua contaminada, que también contiene iones nitrato (NO^{3-}), se determina al añadir sulfato de sodio sólido (Na_2SO_4) a 500 mL exactos del agua. *a*) Escriba la ecuación iónica neta y la ecuación molecular de la reacción. *b*) Calcule la concentración molar de Pb^{2+} si se hubieran requerido 0.00450 g de Na_2SO_4 para precipitar por completo los iones Pb^{2+} en forma de $PbSO_4$.

4.122 El ácido clorhídrico no es un agente oxidante en el sentido en el que lo son los ácidos nítrico y sulfúrico. Explique por qué el ion cloruro no es un agente oxidante fuerte como son los iones SO_4^{2-} y NO_3^-.

4.123 Explique cómo se prepararía yoduro de potasio (KI) por medio de: *a*) una reacción ácido-base y *b*) una reacción entre un ácido y un carbonato.

4.124 El sodio reacciona con agua para formar hidrógeno gaseoso. ¿Por qué no se utiliza esta reacción en la preparación de hidrógeno en el laboratorio?

4.125 Describa cómo prepararía los siguientes compuestos: *a*) $Mg(OH)_2$, *b*) AgI, *c*) $Ba_3(PO_4)_2$.

4.126 Alguien derrama ácido sulfúrico concentrado en el piso de un laboratorio de química. Para neutralizar el ácido, ¿sería preferible añadir una disolución de NaOH concentrada o rociar bicarbonato de sodio sólido? Explique su elección e indique las bases químicas de las medidas tomadas.

4.127 Describa cómo separaría en cada caso los cationes o aniones de una disolución acuosa de: *a*) $NaNO_3$ y $Ba(NO_3)_2$, *b*) $Mg(NO_3)_2$ y KNO_3, *c*) KBr y KNO_3, *d*) K_3PO_4 y KNO_3, *e*) Na_2CO_3 y $NaNO_3$.

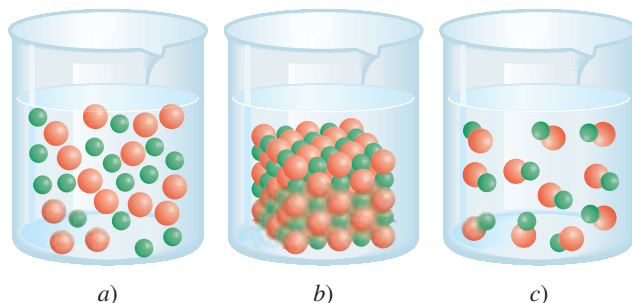
4.128 Los siguientes son compuestos caseros comunes: sal de mesa (NaCl), azúcar de mesa (sacarosa), vinagre (contiene ácido acético), polvo para hornear ($NaHCO_3$), sosa de lavado ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$), ácido bórico (H_3BO_3, utilizado en el lavado de ojos), sal de epsom ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), hidróxido de sodio (usado para destapar el drenaje), amoniaco, leche de magnesia [$Mg(OH)_2$] y carbonato de calcio. Con base en lo que ha aprendido en este capítulo, describa las pruebas que le permitirían identificar a cada uno de estos compuestos.

4.129 Los sulfitos (compuestos que contienen iones SO_3^{2-}) se utilizan como conservadores en las frutas secas y vegetales y en la fabricación del vino. En un experimento llevado a cabo para demostrar la presencia de sulfito en la fruta, una estudiante dejó remojando varios albaricoques secos en agua durante toda la noche. Después filtró la disolución para eliminar todas las partículas sólidas. Posteriormente, trató la disolución con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) para oxidar los iones sulfito a iones sulfato. Por último, precipitó los iones sulfato por tratamiento de la disolución con unas gotas de disolución de cloruro de bario ($BaCl_2$). Escriba una ecuación balanceada para cada uno de los pasos descritos.

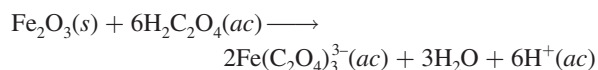
4.130 Una muestra de 0.8870 g de una mezcla de NaCl y KCl se disolvió en agua; la disolución se trató con un exceso de $AgNO_3$ para formar 1.913 g de AgCl. Calcule el porcentaje en masa de cada compuesto en la mezcla.

4.131 Con base en la consideración del número de oxidación, explique por qué el monóxido de carbono (CO) es inflamable pero el dióxido de carbono (CO_2) no.

4.132 ¿Cuál de los diagramas siguientes corresponde a la reacción entre AgOH(*s*) y HNO_3(*ac*)? Escriba una ecuación balanceada de la reacción. Las esferas verdes representan los iones Ag^+ y las rojas representan los iones NO_3^-.

a) *b*) *c*)

4.133 El cloro forma varios óxidos con los siguientes números de oxidación: +1, +3, +4, +6 y +7. Escriba una fórmula para cada uno de estos compuestos.

4.134 Una aplicación útil del ácido oxálico consiste en eliminar la herrumbre (Fe_2O_3) de las argollas de la bañera, de acuerdo con la reacción

$$Fe_2O_3(s) + 6H_2C_2O_4(ac) \longrightarrow 2Fe(C_2O_4)_3^{3-}(ac) + 3H_2O + 6H^+(ac)$$

Calcule el número de gramos de herrumbre que se pueden remover con 5.00×10^2 mL de una disolución de ácido oxálico 0.100 *M*.

4.135 El ácido acetilsalicílico ($C_9H_8O_4$) es un ácido monoprótico comúnmente conocido como "aspirina". Una tableta típica de aspirina contiene, sin embargo, sólo una pequeña cantidad del ácido. En un experimento, una tableta se trituró y se disolvió en agua para determinar su composición. Se consumieron 12.25 mL de una disolución de NaOH 0.1466 *M* para neutralizar la disolución. Calcule el

número de granos de aspirina en la tableta. (Un grano = 0.0648 g.)

4.136 Se disolvió en agua una mezcla de 0.9157 g de $CaBr_2$ y NaBr, y se añadió $AgNO_3$ a la disolución para formar un precipitado de AgBr. Si la masa del precipitado es de 1.6930 g, ¿cuál es el porcentaje en masa de NaBr en la muestra original?

4.137 Los haluros de hidrógeno (HF, HCl, HBr y HI) son compuestos muy reactivos que tienen muchas aplicaciones en la industria y en el laboratorio. *a*) En el laboratorio, el HF y el HCl se pueden obtener al hacer reaccionar CaF_2 y NaCl con ácido sulfúrico concentrado. Escriba las ecuaciones correctas para las reacciones. (*Ayuda:* Éstas no son reacciones redox.) *b*) ¿Por qué no se pueden preparar HBr y HI haciendo reaccionar NaBr y NaI con ácido sulfúrico concentrado? (*Ayuda:* El H_2SO_4 es un agente oxidante más fuerte que el Br_2 y el I_2.) *c*) El HBr se puede preparar haciendo reaccionar tribromuro de fósforo (PBr_3) con agua. Escriba la ecuación de esta reacción.

4.138 Una muestra de 325 mL de una disolución contiene 25.3 g de $CaCl_2$. *a*) Calcule la concentración molar de Cl^- en la disolución. *b*) ¿Cuántos gramos de Cl^- hay en 0.100 L de la disolución?

4.139 El ácido fosfórico (H_3PO_4) es una sustancia química industrial importante que se utiliza en fertilizantes, detergentes y en la industria alimenticia. Se produce por dos métodos distintos. En el *método del horno eléctrico*, el fósforo elemental (P_4) se quema en aire para formar P_4O_{10}, que se hace reaccionar con agua para formar H_3PO_4. En el *proceso húmedo*, la roca fosfórica [$Ca_5(PO_4)_3F$] se hace reaccionar con ácido sulfúrico para formar H_3PO_4 (y HF y $CaSO_4$). Escriba las ecuaciones para estos procesos y clasifique cada etapa como reacción de precipitación, ácido-base o redox.

4.140 El nitrato de amonio (NH_4NO_3) es uno de los fertilizantes nitrogenados más importantes. Se puede determinar su pureza al valorar una disolución de NH_4NO_3 con una disolución estándar de NaOH. En un experimento, una muestra de 0.2041 g de NH_4NO_3 preparado industrialmente requirió 24.42 mL de disolución de NaOH 0.1023 *M* para la neutralización. *a*) Escriba la ecuación iónica neta para la reacción. *b*) ¿Cuál es el porcentaje de pureza de la muestra?

4.141 ¿La siguiente es una reacción redox? Explique.

$$3O_2(g) \longrightarrow 2O_3(g)$$

4.142 ¿Cuál es el número de oxidación del O en el HFO?

4.143 Utilice modelos moleculares como los de las figuras 4.7 y 4.8 para representar las siguientes reacciones ácido-base:

a) $OH^- + H_3O^+ \longrightarrow 2H_2O$

b) $NH_4^+ + NH_2^- \longrightarrow 2NH_3$

Identifique el ácido y la base de Brønsted en cada caso.

4.144 El alcohol contenido en una muestra de 10.0 g de sangre de un conductor necesitó 4.23 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0.07654 *M* para su valoración. ¿Podría la policía procesar al individuo por conducir ebrio? (*Ayuda:* Vea la sección Química en acción de la página 146.)

4.145 Al almacenarse, el ácido nítrico concentrado gradualmente se vuelve amarillento. Explique por qué sucede. (*Ayuda:* El ácido nítrico se descompone lentamente. El dióxido de nitrógeno es un gas colorido.)

4.146 Describa la preparación de los siguientes gases en el laboratorio: *a*) hidrógeno, *b*) oxígeno, *c*) dióxido de carbono y *d*) nitrógeno. Indique el estado físico de los reactivos y productos en cada caso. [*Sugerencia:* El nitrógeno se puede obtener al calentar nitrito de amonio (NH_4NO_2).]

4.147 Consulte la figura 4.18 y explique por qué se debe disolver un sólido completamente antes de llevar la disolución hasta el volumen deseado.

4.148 ¿Puede clasificarse la siguiente reacción de descomposición como una reacción ácido-base? Explique por qué.

$$NH_4Cl(s) \longrightarrow NH_3(g) + HCl(g)$$

Problemas especiales

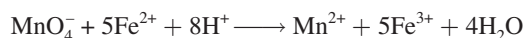
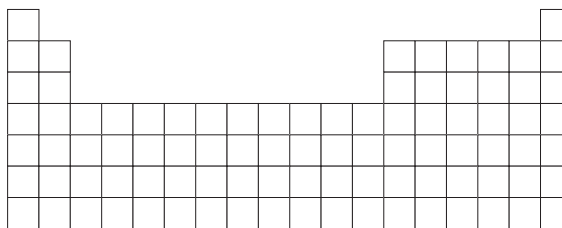
4.149 Dé una explicación química para cada una de las siguientes situaciones: *a*) Cuando se agrega calcio metálico a una disolución de ácido sulfúrico se genera hidrógeno gaseoso. Varios minutos después, la reacción se hace más lenta y finalmente se detiene aun cuando ninguno de los reactivos se haya consumido. Explique a qué se debe esto. *b*) En la serie de actividad, el aluminio está por arriba del hidrógeno y, sin embargo, el metal no parece reaccionar con vapor de agua y ácido clorhídrico. ¿Por qué? *c*) El sodio y el potasio están situados por arriba del cobre en la serie de actividad. Explique por qué los iones Cu^{2+} presentes en una disolución de $CuSO_4$ no se convierten en cobre metálico al agregar estos metales. *d*) Un metal M reacciona lentamente con vapor de agua. No se observa cambio alguno cuando se coloca en una disolución de sulfato de hierro(II) de color verde pálido. ¿En qué posición de la

serie de actividad debe colocarse al metal M? *e*) Antes de que el aluminio metálico se obtuviera por electrólisis, se producía por reducción de su cloruro ($AlCl_3$) con un metal activo. ¿Qué metales se usarían para producir aluminio de esta manera?

4.150 El procedimiento recomendado para preparar una disolución muy diluida no es pesar una masa muy pequeña o medir un volumen muy pequeño de una disolución concentrada. En vez de ello, esto se realiza mediante una serie de diluciones. Una muestra de 0.8214 g de $KMnO_4$ se disolvió en agua y se llenó hasta la marca del volumen en un matraz volumétrico de 500 mL. Una muestra de 2.000 mL de esta disolución se transfirió a un matraz volumétrico de 1 000 mL y se diluyó hasta la marca con agua. Después, 10.00 mL de la disolución diluida se transfirieron a un matraz de 250 mL y se diluyó hasta la marca con agua. *a*) Calcule la concentración (en molaridad) de la disolución final. *b*) Calcule la masa de $KMnO_4$ que se necesita para preparar directamente la disolución final.

4.151 El siguiente experimento del "ciclo de cobre" se lleva a cabo en algunos laboratorios de química. La serie de reacciones inicia con cobre y termina con cobre metálico. Los pasos son los siguientes: 1) Una pieza de alambre de cobre de masa conocida se deja reaccionar con ácido nítrico concentrado [los productos son nitrato de cobre(II), dióxido de nitrógeno y agua]. 2) El nitrato de cobre(II) se trata con una disolución de hidróxido de sodio para formar el precipitado de hidróxido de cobre(II). 3) El hidróxido de cobre(II) se descompone por calentamiento para formar óxido de cobre(II). 4) El óxido de cobre(II) se hace reaccionar con ácido sulfúrico concentrado para formar sulfato de cobre(II). 5) El sulfato de cobre(II) se trata con un exceso de zinc metálico para formar cobre metálico. 6) El zinc metálico remanente se elimina por tratamiento con ácido clorhídrico y el cobre metálico se filtra, se seca y se pesa. *a*) Escriba una ecuación balanceada para cada uno de los pasos y clasifique las reacciones. *b*) Suponiendo que un estudiante empezó con 65.6 g de cobre, calcule el rendimiento teórico en cada etapa. *c*) Considerando la naturaleza de las etapas, diga por qué es posible recuperar la mayor parte del cobre usado al inicio.

4.152 Un volumen de 25.0 mL de una disolución que contiene iones Fe^{2+} y Fe^{3+} se valora con 23.0 mL de $KMnO_4$ 0.0200 *M* (en ácido sulfúrico diluido). Como resultado, todos los iones Fe^{2+} se oxidan a iones Fe^{3+}. A continuación se trata la disolución con Zn metálico para convertir todos los iones Fe^{3+} en iones Fe^{2+}. Por último, la disolución, que contiene sólo iones Fe^{2+}, requiere 40.0 mL de la misma disolución de $KMnO_4$ para oxidar los iones a Fe^{3+}. Calcule las concentraciones molares de los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} en la disolución original. La ecuación iónica neta es

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

4.153 Utilice el siguiente esquema de la tabla periódica e indique el nombre y la posición de dos metales que sean capaces de: *a*) desplazar al hidrógeno del agua fría, *b*) desplazar al hidrógeno del vapor de agua, *c*) desplazar al hidrógeno de un ácido. También indique dos metales que no reaccionen con vapor de agua ni con ácido.

4.154 Con referencia a la sección Química en acción de la página 158, conteste las siguientes preguntas: *a*) Identifique los procesos de precipitación, ácido-base y redox. *b*) En vez de óxido de calcio, ¿por qué no se agrega simplemente hidróxido de sodio al agua de mar para precipitar el hidróxido de magnesio? *c*) Algunas veces un mineral llamado dolomita (una mezcla de $CaCO_3$ y $MgCO_3$) sustituye a la piedra caliza para precipitar el hidróxido de magnesio ¿Qué ventaja tiene usar dolomita?

4.155 Un volumen de 22.02 mL de una disolución que contiene 1.615 g de $Mg(NO_3)_2$ se mezcló con 28.64 mL de una disolución que contiene 1.073 g de NaOH. Calcule las concentraciones de los iones que permanecen en la disolución después de que la reacción se completa. Suponga que los volúmenes son aditivos.

4.156 Las pruebas químicas de cuatro metales A, B, C y D muestran los siguientes resultados.

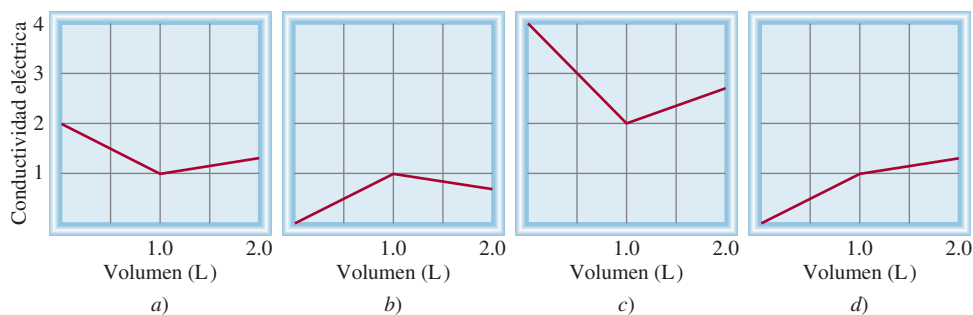
a) Sólo B y C reaccionan con HCl 0.5 *M* para producir H_2 gaseoso.

b) Cuando se añade B a una solución que contiene los iones de otros metales, se forman A, C y D metálicos.

c) A reacciona con HNO_3 6 *M* pero D no.

Disponga los metales en orden creciente por su capacidad para actuar como agentes reductores. Sugiera cuatro metales que cumplan con estas características.

4.157 Debido a que las reacciones ácido-base y de precipitación analizadas en este capítulo implican especies iónicas, su progreso se puede seguir al medir la conductividad eléctrica de la disolución. Haga coincidir las siguientes reacciones con los diagramas mostrados aquí. La conductividad eléctrica se muestra en unidades arbitrarias.

1) Una disolución de KOH 1.0 *M* se agrega a 1.0 L de CH_3COOH 1.0 *M*.
2) Una disolución de NaOH 1.0 *M* se agrega a 1.0 L de HCl 1.0 *M*.
3) Una disolución de $BaCl_2$ 1.0 *M* se agrega a 1.0 L de K_2SO_4 1.0 *M*.
4) Una disolución de NaCl 1.0 *M* se agrega a 1.0 L de $AgNO_3$ 1.0 *M*.
5) Una disolución de CH_3COOH 1.0 *M* se agrega a 1.0 L de NH_3 1.0 *M*.

Respuestas a los ejercicios de práctica

4.1 *a*) Insoluble, *b*) insoluble, *c*) soluble. **4.2** $Al^{3+}(ac) + 3OH^-(ac) \longrightarrow Al(OH)_3(s)$. **4.3** *a*) Base de Brønsted. *b*) Ácido de Brønsted. **4.4** *a*) P: +3, F: –1; *b*) Mn: +7, O: –2. **4.5** *a*) Reacción de desplazamiento de hidrógeno, *b*) reacción de combinación, *c*) reacción de desproporción, *d*) reacción de desplazamiento de metal. **4.6** 0.452 *M*. **4.7** 494 mL. **4.8** Diluya 34.2 mL de la disolución stock concentrada a 200 mL. **4.9** 92.02%. **4.10** 0.3822 g. **4.11** 10.1 mL. **4.12** 204 mL.

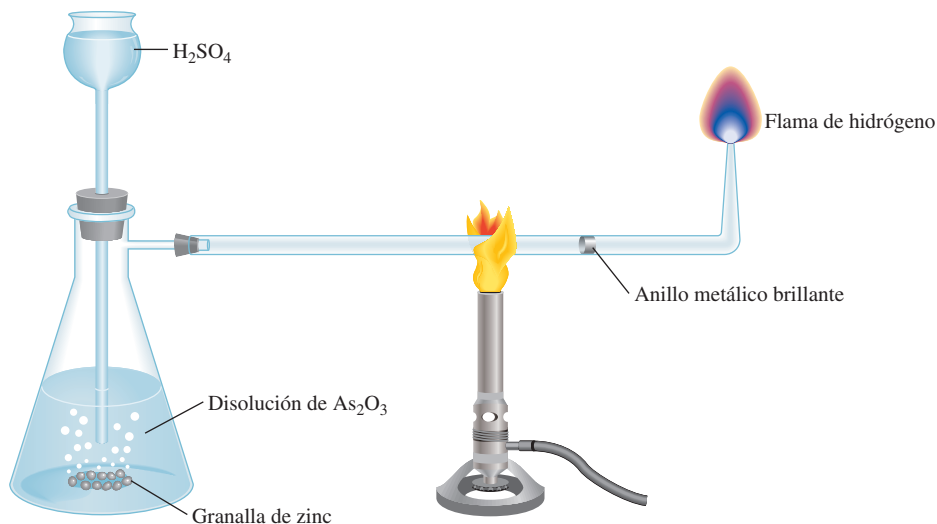
MISTERIO DE LA *química*

¿Quién asesinó a Napoleón?

Después de su derrota en Waterloo, en 1815, Napoleón se exilió en Santa Elena, una pequeña isla del océano Atlántico, donde pasó los últimos seis años de su vida. En la década de 1960 se analizaron muestras del cabello de Napoleón y se encontró que tenían un alto nivel de arsénico, lo cual sugería que posiblemente fue envenenado. Los sospechosos principales eran el gobernador de Santa Elena, con quien Napoleón no se llevaba bien, y la familia real francesa, que quería evitar su regreso a Francia.

El arsénico elemental no es peligroso. El veneno comúnmente utilizado es en realidad óxido de arsénico(III), As_2O_3, un compuesto blanco que se disuelve en agua, no tiene sabor y es difícil de detectar si se administra durante largo tiempo. Alguna vez, a éste se le conoció como "el polvo de la herencia" porque podía añadirse al vino del abuelo para apresurar su muerte y así ¡el nieto podría heredar los bienes!

En 1832, el químico inglés James Marsh desarrolló un procedimiento para detectar arsénico. En esta prueba, que ahora lleva el nombre de Marsh, se combina el hidrógeno formado por la reacción entre zinc y ácido sulfúrico con una muestra del supuesto veneno. Si hay As_2O_3 presente, reacciona con el hidrógeno y forma arsina (AsH_3), un gas tóxico. Cuando la arsina gaseosa se calienta, se descompone y forma arsénico, que se reconoce por su brillo metálico. La prueba de Marsh es un medio de disuasión efectivo para evitar los homicidios con As_2O_3, pero se inventó demasiado tarde para ayudar a Napoleón si es que, en efecto, hubiera sido víctima de envenenamiento intencional con arsénico.

Dispositivo para la prueba de Marsh. El ácido sulfúrico se adiciona a zinc metálico y a una disolución que contiene óxido de arsénico(III). El hidrógeno que se produce reacciona con As_2O_3 para producir arsina (AsH_3). Al calentarse, la arsina se descompone en arsénico elemental, que tiene una apariencia metálica, y en hidrógeno gaseoso.

En los inicios de la década de 1990, surgieron dudas acerca de la teoría de conspiración en la muerte de Napoleón debido a que se encontró una muestra del papel tapiz de su estudio que contenía arsenato de cobre ($CuHAsO_4$), un pigmento verde que se utilizaba comúnmente en la época de Napoleón. Se ha sugerido que el clima húmedo de Santa Elena promovió el crecimiento de moho en el papel tapiz. Para librarse del arsénico, el moho pudo haberlo convertido en trimetilarsina [$(CH_3)_3As$], un compuesto volátil y muy venenoso. La exposición prolongada a estos vapores pudo haber deteriorado la salud de Napoleón, lo que explicaría la presencia de arsénico en su cuerpo, aunque no haya sido la causa principal de su muerte. Esta interesante teoría se apoya en el hecho de que los invitados asiduos de Napoleón sufrían trastornos gastrointestinales y otros síntomas de envenenamiento con arsénico, pero su salud mejoraba cuando pasaban muchas horas trabajando en el jardín, el principal pasatiempo en la isla.

Posiblemente nunca se sabrá si Napoleón murió por envenenamiento intencional o accidental con arsénico, pero este ejercicio de práctica de detectives de la historia aporta un ejemplo fascinante del uso del análisis químico. Éste no sólo se utiliza en la ciencia forense, sino también tiene una función esencial en el intento de abarcar desde la investigación pura hasta las aplicaciones prácticas, como el control de calidad de productos comerciales y el diagnóstico clínico.

Mechón del cabello de Napoleón.

Indicios químicos

1. El arsénico en el cabello de Napoleón se detectó mediante una técnica llamada *activación de neutrones*. Cuando el As-75 se bombardea con neutrones de alta energía, se convierte en el isótopo radiactivo As-76. La energía de los rayos γ emitidos por el isótopo radiactivo es característica del arsénico y la intensidad de los rayos determina cuánto arsénico se encuentra presente en la muestra. Con esta técnica se pueden detectar cantidades tan pequeñas como 5 ng (5×10^{-9} g) de arsénico por 1 g de material. *a*) Escriba los símbolos para los dos isótopos de As, mostrando el número de masa y el número atómico. *b*) Mencione dos ventajas del análisis del contenido de arsénico por activación de neutrones en lugar del análisis químico.
2. El arsénico no es un elemento esencial para el cuerpo humano. *a*) De acuerdo con la posición que tiene en la tabla periódica, sugiera la causa de su toxicidad. *b*) Aparte del cabello, ¿dónde más se podría buscar la acumulación del elemento si se sospecha envenenamiento con arsénico?
3. La prueba de Marsh para el arsénico implica los siguientes pasos: *a*) La generación de hidrógeno gaseoso cuando se añade ácido sulfúrico al zinc. *b*) La reacción del hidrógeno con óxido de As(III) para producir arsina. *c*) La transformación de arsina en arsénico por calentamiento. Escriba las ecuaciones que representan estos pasos e identifique el tipo de reacción en cada uno.

Gases

Un tornado es una columna de aire en rotación violenta que se extiende desde la base de una tormenta hasta la tierra. Los modelos muestran los principales constituyentes de un tornado: moléculas de nitrógeno, oxígeno, agua y dióxido de carbono y átomos de argón.

5

Sumario

Avance del capítulo

- Comenzamos este capítulo con un análisis de las sustancias que existen como gases y sus propiedades generales. (5.1)
- Aprenderemos las unidades para expresar la presión de los gases y las características de la presión atmosférica. (5.2)
- Después, estudiaremos la relación entre presión, volumen, temperatura y cantidad de un gas con base en las diferentes leyes de los gases. Veremos que estas leyes se pueden resumir mediante la ecuación del gas ideal, que se puede utilizar para calcular la densidad o la masa molar de un gas. (5.3 y 5.4)
- Veremos que la ecuación del gas ideal se puede utilizar para estudiar la estequiometría que implica a los gases. (5.5)
- Aprenderemos que el comportamiento de una mezcla de gases se puede comprender mediante la ley de Dalton de las presiones parciales, la cual es una extensión de la ecuación del gas ideal. (5.6)
- Veremos cómo la teoría cinética molecular de los gases, la cual se basa en las propiedades de las moléculas individuales, se puede utilizar para describir las propiedades macroscópicas como la presión y temperatura de un gas. Aprenderemos que esta teoría permite la obtención de una expresión para la rapidez de las moléculas a cierta temperatura y entenderemos fenómenos como la difusión y la efusión de gases. (5.7)
- Por último estudiaremos la corrección para el comportamiento no ideal de los gases mediante la ecuación de van der Waals. (5.8)

En ciertas condiciones de presión y temperatura es posible que la mayoría de las sustancias existan en alguno de los tres estados de la materia: sólido, líquido o gaseoso. Por ejemplo, el agua puede estar en estado sólido como hielo, en estado líquido como agua o en estado gaseoso como vapor. Las propiedades físicas de una sustancia dependen a menudo de su estado.

Los gases, tema de este capítulo, son en diversos aspectos mucho más sencillos que los líquidos y los sólidos. El movimiento molecular de los gases resulta totalmente aleatorio, y las fuerzas de atracción entre sus moléculas son tan pequeñas que cada una se mueve en forma libre y fundamentalmente independiente de las otras. Sujetos a cambios de temperatura y presión, los gases se comportan en forma más previsible que los sólidos y los líquidos. Las leyes que norman este comportamiento han desempeñado una importante función en el desarrollo de la teoría atómica de la materia y la teoría cinética molecular de los gases.

5.1 Sustancias que existen como gases

Vivimos en el fondo de un océano de aire cuya composición porcentual en volumen es aproximadamente de 78% de N_2, 21% de O_2 y 1% de otros gases, entre los que se encuentra el CO_2. En la década de 1990, la química de esta mezcla de gases vitales se volvió un tema muy relevante debido a los efectos perjudiciales de la contaminación ambiental. En el capítulo 17 se analizarán la química de la atmósfera y los gases contaminantes. El punto central de este capítulo será el comportamiento de las sustancias que existen como gases en condiciones atmosféricas normales de presión y temperatura, es decir, a 25°C y 1 atmósfera (atm) de presión.

En la figura 5.1 se ilustran los elementos que son gases en condiciones atmosféricas normales. Observe que el hidrógeno, el nitrógeno, el oxígeno, el flúor y el cloro existen como moléculas diatómicas gaseosas: H_2, N_2, O_2, F_2 y Cl_2. Un alótropo de oxígeno, ozono (O_3), también es un gas a temperatura ambiente. Todos los elementos del grupo 8A, gases nobles, son gases monoatómicos: He, Ne, Ar, Kr, Xe y Rn.

Los compuestos iónicos no existen como gases a 25°C y 1 atm, porque los cationes y aniones en un sólido iónico se hallan unidos por fuerzas electrostáticas muy fuertes. Para vencer esas atracciones necesitamos aplicar una gran cantidad de energía, que en la práctica significa calentar demasiado al sólido. En condiciones normales, lo único factible es fundir el sólido, por ejemplo, el NaCl se funde a una temperatura alta: 801°C. Para que hierva, se debe elevar la temperatura a más de 1 000°C.

El comportamiento de los compuestos moleculares es más variado; algunos, por ejemplo CO, CO_2, HCl, NH_3 y CH_4 (metano), son gases, pero la mayoría son líquidos o sólidos a la temperatura ambiente. Sin embargo, por calentamiento se convierten en gases con mayor facilidad que los compuestos iónicos. En otras palabras, los compuestos moleculares por lo regular hierven a temperaturas mucho más bajas que los compuestos iónicos. No hay una regla simple que ayude a determinar si cierto compuesto molecular es un gas en condiciones atmosféricas normales. Para hacer tal aseveración es necesario entender la naturaleza y magnitud de las fuerzas de atracción entre las moléculas, denominadas *fuerzas intermoleculares* (que se estudian en el capítulo 11). En general, cuanto más fuertes sean esas atracciones, menor la posibilidad de que un compuesto exista como gas a las temperaturas ordinarias.

1A	2A	3B	4B	5B	6B	7B		8B		1B	2B	3A	4A	5A	6A	7A	8A
H																	**He**
Li	**Be**											**B**	**C**	**N**	**O**	**F**	**Ne**
Na	**Mg**											**Al**	**Si**	**P**	**S**	**Cl**	**Ar**
K	**Ca**	**Sc**	**Ti**	**V**	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Zn**	**Ga**	**Ge**	**As**	**Se**	**Br**	**Kr**
Rb	**Sr**	**Y**	**Zr**	**Nb**	**Mo**	**Tc**	**Ru**	**Rh**	**Pd**	**Ag**	**Cd**	**In**	**Sn**	**Sb**	**Te**	**I**	**Xe**
Cs	**Ba**	**La**	**Hf**	**Ta**	**W**	**Re**	**Os**	**Ir**	**Pt**	**Au**	**Hg**	**Tl**	**Pb**	**Bi**	**Po**	**At**	**Rn**
Fr	**Ra**	**Ac**	**Rf**	**Db**	**Sg**	**Bh**	**Hs**	**Mt**	**Ds**	**Rg**							

Figura 5.1 Elementos que existen como gases a 25ºC y 1 atm. Los gases nobles (elementos del grupo 8A) son especies monoatómicas; los demás elementos existen como moléculas diatómicas. El ozono (O_3) también es un gas.

TABLA 5.1	Algunas sustancias que se encuentran como gases a 25ºC y 1 atm
Elementos	**Compuestos**
H_2 (hidrógeno molecular)	HF (fluoruro de hidrógeno)
N_2 (nitrógeno molecular)	HCl (cloruro de hidrógeno)
O_2 (oxígeno molecular)	HBr (bromuro de hidrógeno)
O_3 (ozono)	HI (yoduro de hidrógeno)
F_2 (flúor molecular)	CO (monóxido de carbono)
Cl_2 (cloro molecular)	CO_2 (dióxido de carbono)
He (helio)	NH_3 (amoniaco)
Ne (neón)	NO (óxido nítrico)
Ar (argón)	NO_2 (dióxido de nitrógeno)
Kr (kriptón)	N_2O (óxido nitroso)
Xe (xenón)	SO_2 (dióxido de azufre)
Rn (radón)	H_2S (sulfuro de hidrógeno)
	HCN (cianuro de hidrógeno)*

* El punto de ebullición del HCN es 26ºC, pero es lo suficientemente bajo para considerarlo como gas en condiciones atmosféricas ordinarias.

Un gas es una sustancia que habitualmente se encuentra en estado gaseoso a temperaturas y presiones normales; un vapor es la forma gaseosa de cualquier sustancia que sea un líquido o sólido a temperatura y presión normales. Por tanto, a 25ºC y 1 atm de presión, se habla de vapor de agua y oxígeno gaseoso.

De los gases que se indican en la tabla 5.1, sólo el O_2 es esencial para la vida. El sulfuro de hidrógeno (H_2S) y el cianuro de hidrógeno (HCN) son muy venenosos, en tanto que otros, como el CO, NO_2, O_3 y SO_2 resultan un poco menos tóxicos. Los gases He, Ne y Ar son químicamente inertes, es decir, no reaccionan con ninguna otra sustancia. La mayor parte de los gases son incoloros, con excepción del F_2, Cl_2 y NO_2. El color café oscuro del NO_2 es visible a veces en el aire contaminado. Todos los gases poseen las siguientes características físicas:

- Adoptan la forma y el volumen del recipiente que los contiene.
- Se consideran los más compresibles de los estados de la materia.
- Cuando se encuentran confinados en el mismo recipiente se mezclan en forma completa y uniforme.
- Tienen densidades mucho menores que los sólidos y líquidos.

NO_2 gaseoso.

5.2 Presión de un gas

Los gases ejercen presión sobre cualquier superficie con la que entren en contacto, ya que las moléculas gaseosas se hallan en constante movimiento. Los humanos nos hemos adaptado fisiológicamente tan bien a la presión del aire que nos rodea, que por lo regular desconocemos su existencia, quizá como los peces son inconscientes de la presión del agua sobre ellos.

La presión atmosférica se demuestra fácilmente. Un ejemplo común es al beber un líquido con un popote. Al succionar el aire por medio de un popote se reduce la presión en su interior, el vacío creado se llena con el líquido que es empujado hacia la parte superior del popote por la mayor presión atmosférica.

Unidades del SI para la presión

La presión es una de las propiedades de los gases que se mide con mayor facilidad. Para entender cómo se mide la presión de un gas, conviene saber cómo se obtienen las unidades de medición. Para ello, empezaremos con la velocidad y la aceleración.

La *velocidad* se define como el cambio en la distancia en función del tiempo; es decir,

$$\text{velocidad} = \frac{\text{longitud recorrida}}{\text{tiempo transcurrido}}$$

La unidad SI de velocidad es m/s, aunque también se utiliza cm/s.

La *aceleración* es el cambio de velocidad en función del tiempo, o

$$\text{aceleración} = \frac{\text{cambio de velocidad}}{\text{tiempo transcurrido}}$$

La aceleración se mide en m/s^2 (o cm/s^2).

La segunda ley del movimiento, formulada por Sir Isaac Newton[1] a finales del siglo XVII, define otro término, llamado *fuerza*, del cual se derivan las unidades de presión. De acuerdo con esta ley,

$$\text{fuerza} = \text{masa} \times \text{aceleración}$$

1 N es un equivalente aproximado de la fuerza ejercida por la gravedad de la Tierra sobre una manzana.

En este contexto, la *unidad SI de fuerza* es el ***newton (N)***, donde

$$1 \text{ N} = 1 \text{ kg m/s}^2$$

Por último, la ***presión*** se define como la *fuerza aplicada por unidad de área*:

$$\text{presión} = \frac{\text{fuerza}}{\text{área}}$$

La unidad SI de presión es el ***pascal (Pa)***,[2] que se define como *un newton por metro cuadrado*:

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$$

Presión atmosférica

Los átomos y las moléculas de los gases en la atmósfera, como el resto de la materia, están sujetos a la atracción gravitacional de la Tierra; por consiguiente, la atmósfera es mucho más densa cerca de la superficie de la Tierra que en altitudes elevadas. (El aire fuera de la cabina presurizada de un avión a 9 km de altura es muy ligero para ser respirado.) De hecho, la densidad del aire disminuye con rapidez al aumentar la longitud de la Tierra. Las mediciones señalan que aproximadamente 50% de la atmósfera se encuentra dentro de 6.4 km de la superficie de la Tierra, 90% dentro de 16 km y 99% dentro de 32 km. No sorprende que cuanto más denso sea el aire, mayor es la presión que ejerce. La fuerza que experimenta cualquier superficie expuesta a la atmósfera de la Tierra es igual *al peso de la columna de aire que está encima de ella.* La ***presión atmosférica***, como lo indica su nombre, es la *presión que ejerce la atmósfera de la Tierra* (figura 5.2). El valor real de la presión atmosférica depende de la localización, la temperatura y las condiciones climáticas.

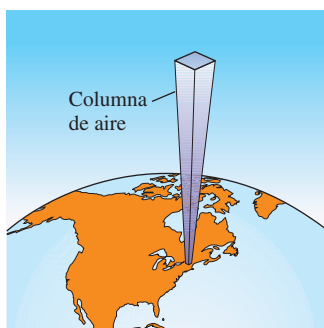
¿La presión atmosférica actúa sólo hacia abajo, como se podría inferir a partir de la definición? Imagine qué sucedería, entonces, si sostuviera firmemente una hoja de papel por encima de su cabeza (con ambas manos). Quizás esperaría que el papel se doblara debido a la presión de aire sobre éste, pero eso no ocurre. La razón es que el aire, al igual que el agua, es un fluido. La presión ejercida sobre un objeto en un fluido proviene de todas direcciones: de abajo y de arriba, así como de izquierda a derecha. A nivel molecular, la presión del aire se produce debido a choques entre las moléculas del aire contra cualquier superficie con la que entren en contacto. La magnitud de la presión depende de la frecuencia y la fuerza con

Columna de aire

Figura 5.2 Columna de aire extendiéndose del nivel del mar hasta la atmósfera superior.

[1] Sir Isaac Newton (1642-1726). Matemático inglés, físico y astrónomo. Newton es considerado por muchos como uno de los dos grandes físicos que el mundo ha conocido (el otro es Albert Einstein). Difícilmente existe una rama de la física para la que Newton no haya realizado una contribución importante. Su obra *Principia*, publicada en 1687, representa un hito en la historia de la ciencia.

[2] Blaise Pascal (1623-1662). Matemático y físico francés. El trabajo de Pascal abarca con amplitud el campo de las matemáticas y la física, pero su especialidad se centró en el área de la hidrodinámica (el estudio del movimiento de los fluidos). También inventó una máquina calculadora.

que las moléculas impacten la superficie. Resulta que hay tantas moléculas golpeando el papel por encima como por debajo, de manera que el papel permanece plano.

¿Cómo se mide la presión atmosférica? Probablemente el ***barómetro*** sea el instrumento *más común para medirla*. Un barómetro sencillo consta de un tubo largo de vidrio, cerrado en un extremo y lleno de mercurio. Si el tubo se invierte con cuidado sobre un recipiente con mercurio, de manera que no entre aire en el tubo, parte del mercurio saldrá del tubo hacia el recipiente, creando un vacío en el extremo superior (figura 5.3). El peso del mercurio remanente en el tubo se conserva por la presión atmosférica que actúa sobre la superficie del mercurio en el recipiente. La ***presión atmosférica estándar (1 atm)*** es igual a la *presión que soporta una columna de mercurio exactamente de 760 mm (o 76 cm) de altura a 0°C al nivel del mar*. En otras palabras, la presión atmosférica estándar es igual a la presión de 760 mmHg, donde mmHg representa la presión ejercida por una columna de mercurio de 1 mm de altura. La unidad de mmHg también se llama *torr*, en honor del científico italiano Evangelista Torricelli,[3] quien inventó el barómetro. Así

$$1 \text{ torr} = 1 \text{ mmHg}$$

y

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} \qquad \text{(exactamente)}$$

La relación entre atmósferas y pascales (vea el apéndice 2) es

$$\begin{aligned} 1 \text{ atm} &= 101\,325 \text{ Pa} \\ &= 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} \end{aligned}$$

y, dado que 1 000 Pa = 1 kPa (kilopascal)

$$1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^2 \text{ kPa}$$

Los ejemplos 5.1 y 5.2 muestran la conversión de mmHg a atm y kPa.

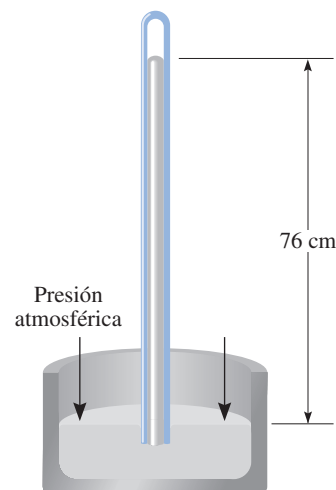



Figura 5.3 Un barómetro para medir la presión atmosférica. Sobre el mercurio en el tubo hay un vacío. (El espacio realmente contiene una muy pequeña cantidad de vapor de mercurio.) La columna de mercurio se mantiene por la presión atmosférica.

EJEMPLO 5.1

La presión externa de un avión de propulsión que vuela a gran altitud es considerablemente menor que la presión atmosférica estándar. Por ello, el aire del interior de la cabina debe presurizarse para proteger a los pasajeros. ¿Cuál es la presión (en atm) en la cabina si la lectura del barómetro es de 688 mmHg?

Estrategia Debido a que 1 atm = 760 mmHg se necesita el siguiente factor de conversión para obtener la presión en atmósferas

$$\frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}}$$

Solución La presión en la cabina está dada por

$$\begin{aligned} \text{presión} &= 688 \text{ mmHg} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} \\ &= 0.905 \text{ atm} \end{aligned}$$

Problema similar: 5.13.

Ejercicio de práctica Convierta 749 mmHg en atmósferas.

[3] Evangelista Torricelli (1608-1674). Matemático italiano. Supuestamente Torricelli fue la primera persona en reconocer la existencia de la presión atmosférica.

EJEMPLO 5.2

La presión atmosférica en San Francisco cierto día fue de 732 mmHg. ¿Cuál fue la presión en kPa?

Estrategia Se nos pide convertir mmHg en kPa. Debido a que

$$1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$$

El factor de conversión que necesitamos es

$$\frac{1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}}{760 \text{ mmHg}}$$

Solución La presión en kPa es

$$\text{presión} = 732 \cancel{\text{mmHg}} \times \frac{1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}}{760 \cancel{\text{mmHg}}}$$

$$= 9.76 \times 10^4 \text{ Pa}$$

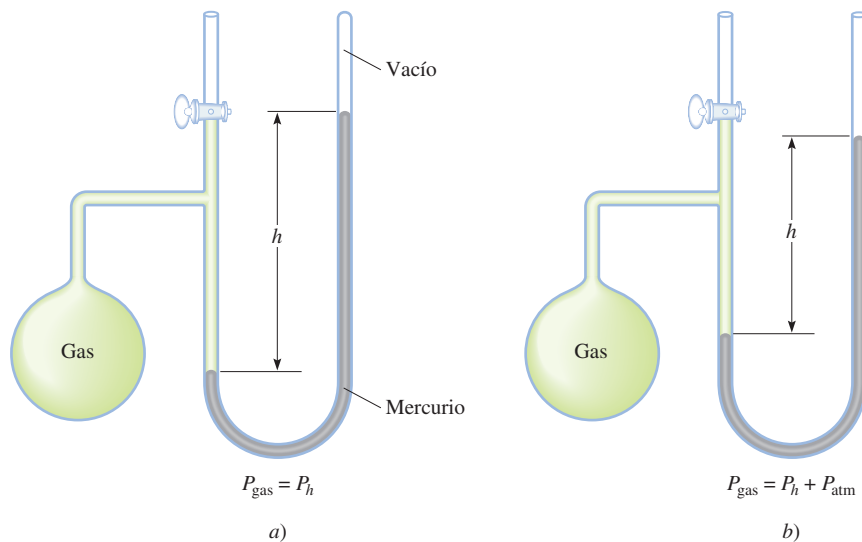
$$= 97.6 \text{ kPa}$$

Problema similar: 5.14.

Ejercicio de práctica Convierta 295 mmHg en kilopascales.

Un ***manómetro*** es un *dispositivo para medir la presión de los gases distintos a los de la atmósfera*. El principio de operación de un manómetro es parecido al de un barómetro. Existen dos tipos de manómetros, que se observan en la figura 5.4. El *manómetro de tubo cerrado* se utiliza comúnmente para medir presiones menores a la presión atmosférica [figura 5.4*a*)], en tanto que el *manómetro de tubo abierto* es más adecuado para medir presiones iguales o mayores que la presión atmosférica [figura 5.4*b*)].

Casi todos los barómetros y la mayor parte de los manómetros emplean mercurio como fluido de trabajo, a pesar de que es una sustancia tóxica, al igual que sus vapores. La razón es que el mercurio tiene una densidad muy alta (13.6 g/mL) en comparación con la mayoría de los líquidos. Como la altura de la columna de un líquido es inversamente proporcional a su densidad, esta propiedad permite construir barómetros y manómetros pequeños que se manipulan con facilidad.

Figura 5.4 Dos tipos de manómetros utilizados para medir las presiones de los gases. *a*) La presión del gas es menor que la presión atmosférica. *b*) La presión del gas es mayor que la presión atmosférica.

Revisión de conceptos

¿En dónde sería más fácil beber agua con un popote, en la cima o al pie del monte Everest?

5.3 Leyes de los gases

Las leyes de los gases que estudiaremos en este capítulo son producto de incontables experimentos que se realizaron sobre las propiedades físicas de los gases durante varios siglos. Cada una de las generalizaciones en cuanto al comportamiento macroscópico de las sustancias gaseosas representa una etapa importante en la historia de la ciencia. En conjunto, tales generalizaciones han tenido un papel muy destacado en el desarrollo de muchas ideas de la química.

Relación presión-volumen: ley de Boyle

En el siglo XVII, Robert Boyle[4] estudió en forma sistemática y cuantitativa el comportamiento de los gases. En una serie de experimentos, Boyle analizó la relación que existe entre la presión y el volumen de una muestra de un gas. Los datos típicos que Boyle recabó se muestran en la tabla 5.2. Observe que a medida que la presión (P) aumenta a temperatura constante, el volumen (V) de una cantidad determinada de gas disminuye. Compare el primer punto de datos con una presión de 724 mmHg y un volumen de 1.50 (en unidades arbitrarias) con el último punto de datos con una presión de 2 250 mmHg y un volumen de 0.58. Es evidente que existe una relación hacia la izquierda entre presión y volumen de un gas a temperatura constante. A medida que la presión aumenta, el volumen ocupado por el gas disminuye. Por lo contrario, si la presión aplicada disminuye, el volumen ocupado por el gas aumenta. Esta relación se conoce como la ***ley de Boyle***, según la cual la *presión de una cantidad fija de un gas a temperatura constante es inversamente proporcional al volumen del gas*.

El aparato que Boyle utilizó en este experimento era muy sencillo (figura 5.5). En la figura 5.5*a*), la presión ejercida sobre el gas es igual a la presión atmosférica y el volumen del gas es de 100 mL. (Observe que la parte superior del tubo se encuentra abierta y por tanto está expuesta a la presión atmosférica.) En la figura 5.5*b*) se ha añadido más mercurio a fin de duplicar la presión sobre el gas, con lo que el volumen del gas disminuye a 50 mL. Al triplicar la presión sobre el gas su volumen disminuye a un tercio de su valor original [figura 5.5*c*)].

La presión aplicada al gas es igual a la presión del gas

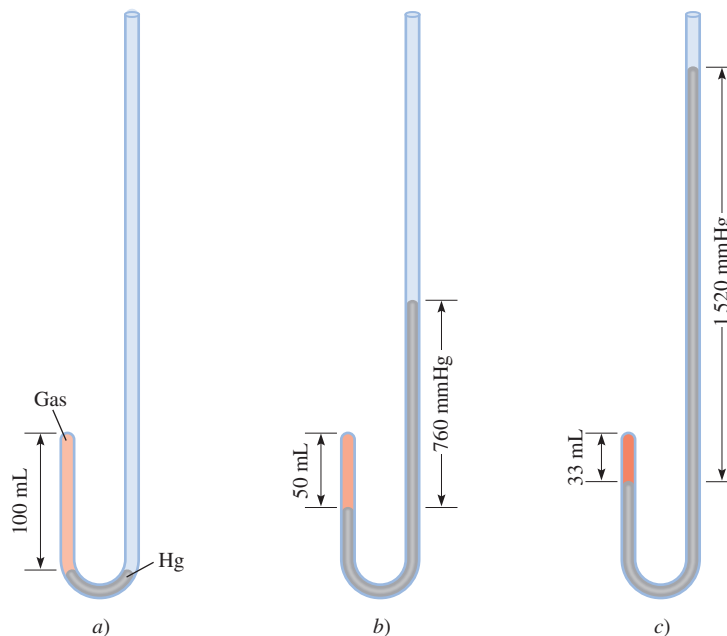
Podemos escribir una expresión matemática que muestre la relación hacia la izquierda entre la presión y el volumen:

$$P \propto \frac{1}{V}$$

[4] Robert Boyle (1627-1691). Químico inglés y filósofo natural. Aunque comúnmente se asocia a Boyle con la ley de los gases que lleva su nombre, él realizó muchas otras contribuciones significativas en química y física. No obstante el hecho de que Boyle a menudo estaba en desacuerdo con los científicos de su época, su obra *The Skeptical Chymist* (1661) influyó en varias generaciones de químicos.

TABLA 5.2 Relaciones típicas entre presión y volumen obtenidas por Boyle

P (mmHg)	724	869	951	998	1 230	1 893	2 250
V (unidades arbitrarias)	1.50	1.33	1.22	1.18	0.94	0.61	0.58
PV	1.09×10^3	1.16×10^3	1.16×10^3	1.18×10^3	1.2×10^3	1.2×10^3	1.3×10^3

Figura 5.5 Aparato para estudiar la relación entre la presión y el volumen de un gas. *a*) Los niveles del mercurio son iguales y la presión del gas es igual a la presión atmosférica (760 mmHg). El volumen del gas es de 100 mL. *b*) Al duplicar la presión mediante la adición de más mercurio, el volumen del gas se reduce a 50 mL. *c*) Al triplicar la presión, el volumen del gas disminuye a un tercio del valor original. La temperatura y cantidad del gas se mantienen constantes.

donde el símbolo $\propto$ significa *proporcional a*. Se puede cambiar $\propto$ por el signo de igualdad y escribir

$$P = k_1 \times \frac{1}{V} \tag{5.1a}$$

donde k_1 es una constante llamada *constante de proporcionalidad*. La ecuación (5.1*a*) es una expresión matemática de la ley de Boyle. Podemos reorganizar la ecuación (5.1*a*) para obtener

$$PV = k_1 \tag{5.1b}$$

Esta forma de la ley de Boyle establece que el producto de la presión y el volumen de un gas a temperatura y cantidad del gas constantes es una constante. En el diagrama superior de la figura 5.6 se observa una representación esquemática de la ley de Boyle. La cantidad n es el número de moles del gas y R es una constante, que se definirá en la sección 5.4, donde veremos que la constante de proporcionalidad, k_1, de la ecuación (5.1) es igual a nRT.

El concepto de una cantidad proporcional a otra y el uso de una constante de proporcionalidad se explican con la siguiente analogía. El ingreso diario de un cine depende tanto del precio de los boletos (en dólares por boleto) como del número de boletos vendidos. Si suponemos que el cine cobra por todos los boletos el mismo precio, escribimos

$$\text{ingreso} = (\text{dólar/boleto}) \times \text{número de boletos vendidos}$$

Como el número de boletos vendidos varía diariamente se dice que el ingreso en un día determinado es proporcional al número de boletos vendidos:

$$\begin{aligned} \text{Ingreso} &\propto \text{número de boletos vendidos} \\ &= C \times \text{número de boletos vendidos} \end{aligned}$$

donde C, la constante de proporcionalidad, es el precio por boleto.

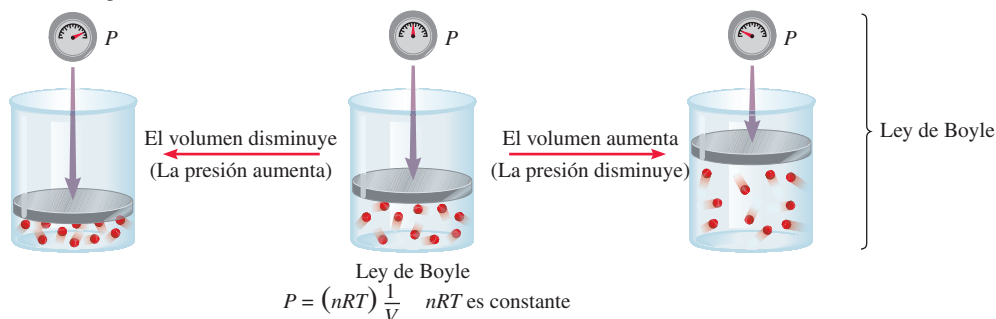
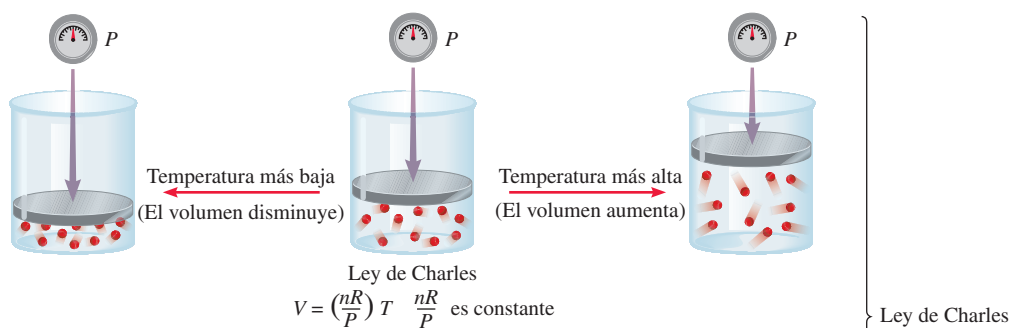
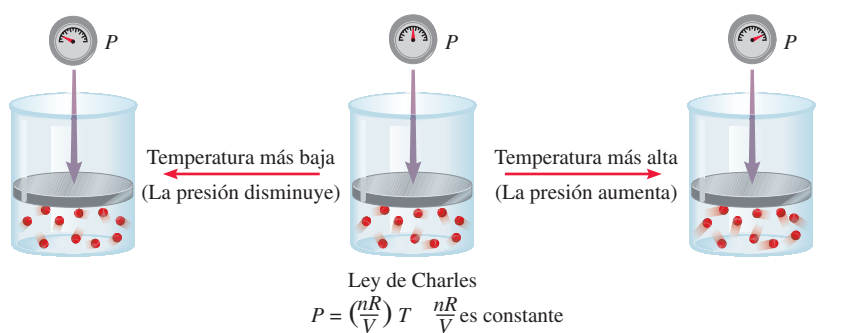
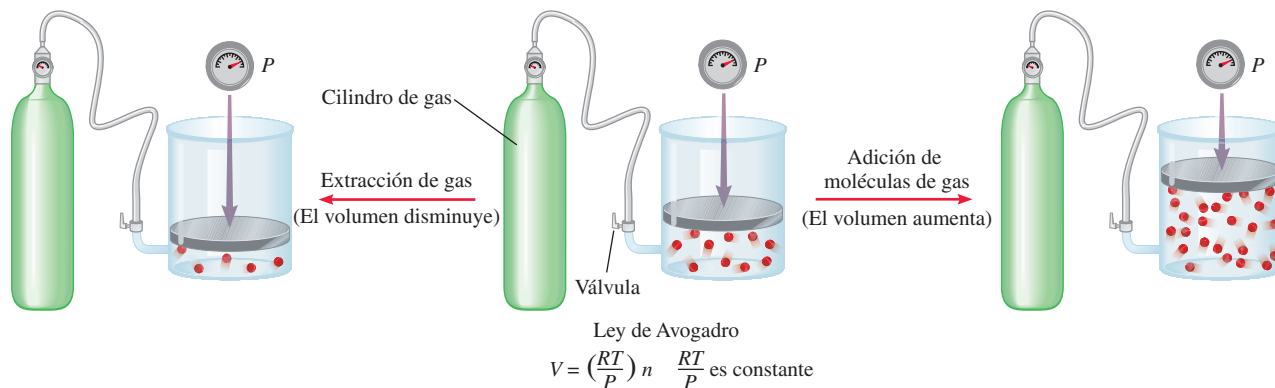
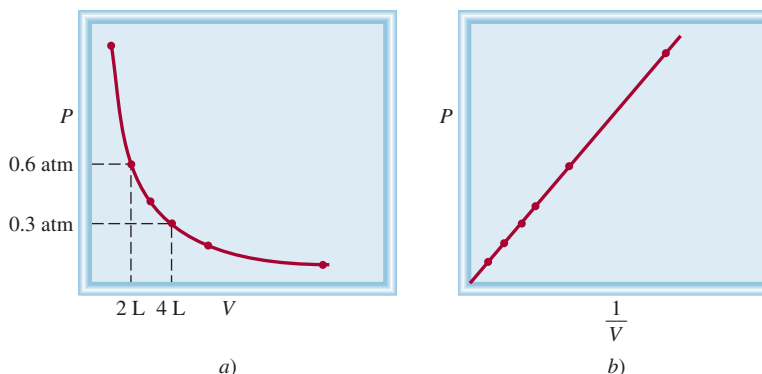



Figura 5.6 Ilustraciones esquemáticas de la ley de Boyle, ley de Charles y ley de Avogadro.

Figura 5.7 Representación gráfica de la variación del volumen de un gas en relación con la presión ejercida sobre él, a temperatura constante. *a*) *P* contra *V*. Observe que el volumen del gas se duplica a medida que la presión se reduce a la mitad. *b*) P contra 1/*V*. La pendiente de la línea es igual a k_1.

En la figura 5.7 se muestran dos formas convencionales de expresión gráfica de los descubrimientos de Boyle. La figura 5.7*a*) es una gráfica de la ecuación $PV = k_1$; la figura 5.7*b*) es una gráfica de la ecuación equivalente $P = k_1 \times 1/V$. Observe que esta última es una ecuación lineal de la forma $y = mx + b$, donde $b = 0$ y $m = k_1$.

Aunque los valores individuales de presión y volumen pueden variar mucho para una muestra dada de un gas, siempre que la temperatura permanezca constante y la cantidad de gas no cambie, *P* multiplicada por *V* siempre será igual a la misma constante. Por consiguiente, para una muestra de un gas bajo dos conjuntos de condiciones distintas a temperatura constante, tenemos

$$P_1V_1 = k_1 = P_2V_2$$

o

$$P_1V_1 = P_2V_2 \quad (5.2)$$

donde V_1 y V_2 son los volúmenes sometidos a las presiones P_1 y P_2, respectivamente.

Relación temperatura-volumen: ley de Charles y de Gay-Lussac

La ley de Boyle depende de que la temperatura del sistema permanezca constante. Pero suponga que cambia la temperatura. ¿Cómo afectará el cambio de la temperatura al volumen y la presión de un gas? Veamos por principio de cuentas el efecto de la temperatura sobre el volumen de un gas. Los primeros investigadores que estudiaron esta relación fueron los científicos franceses Jacques Charles[5] y Joseph Gay-Lussac.[6] Sus estudios demostraron que, a una presión constante, el volumen de una muestra de gas se expande cuando se calienta y se contrae al enfriarse (figura 5.8). Las relaciones cuantitativas implicadas en estos cambios de temperatura y volumen del gas resultan ser notablemente congruentes. Por ejemplo, observamos un fenómeno interesante cuando estudiamos la relación entre temperatura y volumen a varias presiones. A cualquier presión dada, la gráfica de volumen en relación con la temperatura es una línea recta. Al extender la recta al volumen cero, encontramos que la intersección en el eje de temperatura tiene un valor de –273.15°C. A cualquier otra presión obtenemos una recta diferente para la gráfica de volumen y temperatura, pero alcanzamos la *misma* intersección de –273.15°C para la temperatura correspondiente al volumen cero (figura 5.9). (En la práctica,

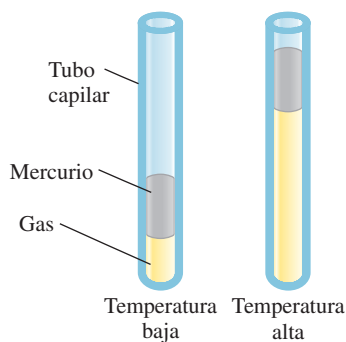



Figura 5.8 Variación del volumen de una muestra de un gas con la temperatura, a presión constante. La presión ejercida sobre el gas es la suma de la presión atmosférica y la presión debida al peso del mercurio.

[5] Jacques Alexandre Cesar Charles (1746-1823). Físico francés. Fue un conferencista privilegiado, inventor de aparatos científicos y el primero en utilizar hidrógeno para inflar globos.

[6] Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850). Químico y físico francés. Al igual que Charles, Gay Lussac fue un apasionado de los globos. Una vez ascendió a una altitud de 20 000 pies para recolectar muestras de aire con fines de investigación.

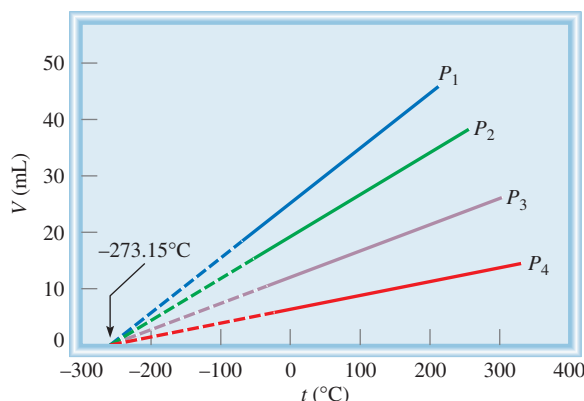



Figura 5.9 Variación del volumen de una muestra de gas con la temperatura, a presión constante. Cada línea representa la variación a cierta presión. Las presiones aumentan desde P_1 hasta P_4. Todos los gases al final se condensan (se vuelven líquidos) si se enfrían a temperaturas lo suficientemente bajas; las partes sólidas de las líneas representan la región de temperatura por arriba del punto de condensación. Cuando estas líneas se extrapolan o se extienden (las partes punteadas), todas coinciden en el punto que representa el volumen cero a una temperatura de –273.15ºC.

podemos medir el volumen de un gas sólo en un intervalo limitado de temperatura, ya que todos los gases se condensan a bajas temperaturas para formar líquidos.)

En 1848, Lord Kelvin[7] comprendió el significado de dicho fenómeno. Identificó la temperatura de –273.15°C como el ***cero absoluto***, *teóricamente la temperatura más baja posible*. Tomando el *cero absoluto como punto de partida* estableció entonces una ***escala de temperatura absoluta***, conocida ahora como ***escala de temperatura Kelvin*** (vea la sección 1.7). En la escala Kelvin, un kelvin (K) es igual *en magnitud* a un grado Celsius. La única diferencia entre la escala de temperatura absoluta y la de Celsius es la posición del cero. Los puntos importantes de las dos escalas se comparan del siguiente modo:

	Escala Kelvin	Escala Celsius
Cero absoluto	0 K	–273.15°C
Punto de congelación del agua	273.15 K	0°C
Punto de ebullición del agua	373.15 K	100°C

En condiciones experimentales especiales, los científicos se han podido aproximar al cero absoluto dentro de una pequeña fracción de un kelvin.

La conversión entre °C y K se encuentra en la página 20. En la mayor parte de los cálculos de este texto utilizaremos 273 en lugar de 273.15 para relacionar K y °C. Por convenio, utilizamos T para denotar la temperatura absoluta (kelvin) y t para indicar la temperatura en la escala Celsius.

La dependencia del volumen de un gas con la temperatura, se da por

$$V \propto T$$
$$V = k_2T$$

o

$$\frac{V}{T} = k_2 \tag{5.3}$$

Recuerde que la temperatura debe estar en kelvins en los cálculos de la ley de los gases.

donde k_2 es la constante de proporcionalidad. La ecuación (5.3) se conoce como ***ley de Charles y de Gay-Lussac***, o simplemente ***ley de Charles***, la cual establece que el *volumen de una cantidad fija de gas mantenido a presión constante es directamente proporcional a la temperatura absoluta del gas*. La ley de Charles también se ilustra en la figura 5.6. Observamos que el factor de proporcionalidad, k_2, en la ecuación (5.3) es igual a nR/P.

[7] William Thomson, Lord Kelvin (1824-1907). Matemático y físico escocés. Kelvin realizó un importante trabajo en muchas ramas de la física.

Tal como hicimos para la relación presión-volumen a temperatura constante, podemos comparar dos condiciones de volumen-temperatura para una muestra dada de un gas a presión constante. De la ecuación (5.3) podemos escribir

$$\frac{V_1}{T_1} = k_2 = \frac{V_2}{T_2}$$

o

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \tag{5.4}$$

donde V_1 y V_2 son los volúmenes de los gases a las temperaturas T_1 y T_2 (ambas en kelvins), respectivamente.

Otra forma de la ley de Charles muestra que para una cantidad de gas a volumen constante, la presión del gas es proporcional a la temperatura

$$P \propto T$$

$$P = k_3 T$$

o

$$\frac{P}{T} = k_3 \tag{5.5}$$

En la figura 5.6 vemos que $k_3 = nR/V$. Con la ecuación (5.5) tenemos

$$\frac{P_1}{T_1} = k_3 = \frac{P_2}{T_2}$$

o

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \tag{5.6}$$

donde P_1 y P_2 son las presiones del gas a temperaturas T_1 y T_2, respectivamente.

Relación entre volumen y cantidad: ley de Avogadro

El nombre de Avogadro se citó por primera vez en la sección 3.2.

El trabajo del científico italiano Amedeo Avogadro complementó los estudios de Boyle, Charles y Gay-Lussac. En 1811 publicó una hipótesis en donde estableció que a la misma temperatura y presión, volúmenes iguales de diferentes gases contienen el mismo número de moléculas (o átomos si el gas es monoatómico). De ahí que el volumen de cualquier gas debe ser proporcional al número de moles de moléculas presentes, es decir

$$V \propto n$$

$$V = k_4 n \tag{5.7}$$

donde n representa el número de moles y k_4 es la constante de proporcionalidad. La ecuación (5.7) es la expresión matemática de la ***ley de Avogadro***, la cual establece que *a presión y temperatura constantes, el volumen de un gas es directamente proporcional al número de moles del gas presente*. En la figura 5.6 se observa que $k_4 = RT/P$.

De acuerdo con la ley de Avogadro, cuando dos gases reaccionan entre sí, los volúmenes que reaccionan de cada uno de los gases tienen una relación sencilla entre sí. Si el producto es un gas, su volumen se relaciona con el volumen de los reactivos mediante una relación sencilla (un hecho demostrado antes por Gay-Lussac). Por ejemplo, considere la síntesis de amoniaco a partir de hidrógeno y nitrógeno moleculares:

$$\underset{3\text{ mol}}{3H_2(g)} + \underset{1\text{ mol}}{N_2(g)} \longrightarrow \underset{2\text{ mol}}{2NH_3(g)}$$

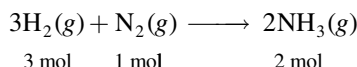
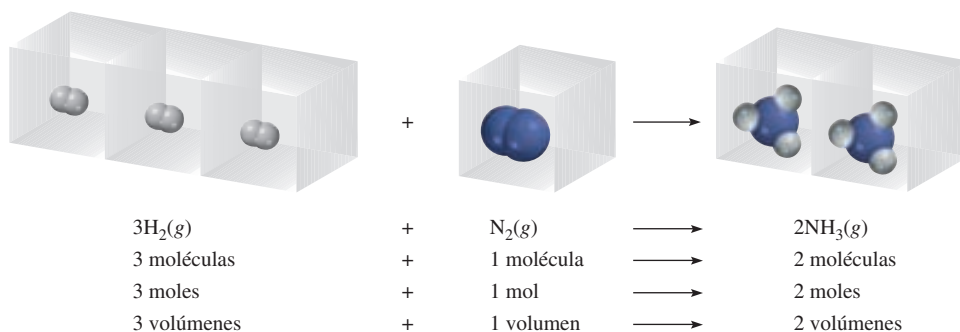
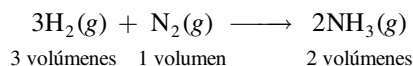



Figura 5.10 Relación del volumen de gases en una reacción química. La proporción del volumen del hidrógeno molecular con respecto al nitrógeno molecular es de 3:1, y la del amoniaco (el producto) respecto del hidrógeno molecular y el nitrógeno molecular combinados (los reactivos) es de 2:4 o 1:2.

Dado que a la misma temperatura y presión, los volúmenes de los gases son directamente proporcionales al número de moles de los gases presentes, ahora podemos escribir

$$\underset{3\ \text{volúmenes}}{3H_2(g)} + \underset{1\ \text{volumen}}{N_2(g)} \longrightarrow \underset{2\ \text{volúmenes}}{2NH_3(g)}$$

La proporción de volumen de hidrógeno molecular respecto del nitrógeno molecular es de 3:1, y la del amoniaco (el producto) respecto del hidrógeno molecular y del nitrógeno molecular (los reactivos) es de 2:4 o 1:2 (figura 5.10).

Los ejemplos de la sección 5.4 ilustran las leyes de los gases.

5.4 Ecuación del gas ideal

A continuación presentamos un resumen de las leyes de los gases que hemos analizado hasta el momento:

$$\text{Ley de Boyle: } V \propto \frac{1}{P} \qquad (\text{a } n \text{ y } T \text{ constantes})$$

$$\text{Ley de Charles: } V \propto T \qquad (\text{a } n \text{ y } P \text{ constantes})$$

$$\text{Ley de Avogadro: } V \propto n \qquad (\text{a } P \text{ y } T \text{ constantes})$$

Podemos combinar las tres expresiones a una sola ecuación maestra para el comportamiento de los gases:

$$V \propto \frac{nT}{P}$$

$$V = R\frac{nT}{P}$$

o

$$PV = nRT \tag{5.8}$$

donde ***R***, la *constante de proporcionalidad*, se denomina ***constante de los gases***. La ecuación (5.8), conocida como ***ecuación del gas ideal***, *explica la relación entre las cuatro variables* P, V, T *y* n. Un ***gas ideal*** es *un gas hipotético cuyo comportamiento de presión, volumen y temperatura se puede describir completamente con la ecuación del gas ideal*. Las moléculas de un gas ideal no se atraen o se repelen entre sí, y su volumen es insignificante en comparación con el volumen del recipiente que lo contiene. Aunque en la naturaleza no existe un gas ideal, las discrepancias en el comportamiento de los gases reales en márgenes razonables de temperatura y presión no alteran sustancialmente los cálculos. Por tanto, podemos usar con seguridad la ecuación del gas ideal para resolver muchos problemas de gases.

Recuerde que la ecuación del gas ideal, a diferencia de las leyes de los gases que se analizaron en la sección 5.3, se aplica a los sistemas que no experimentan cambios en presión, volumen, temperatura y cantidad de un gas.

Figura 5.11 Comparación entre el volumen molar a TPE (el cual es aproximadamente de 22.4 L) y una pelota de baloncesto.

Antes que apliquemos la ecuación del gas ideal a un sistema real debemos calcular *R*, la constante de los gases. A 0°C (273.15 K) y 1 atm de presión, muchos gases reales se comportan como un gas ideal. En los experimentos se demuestra que en esas condiciones, 1 mol de un gas ideal ocupa un volumen de 22.414 L, que es un poco mayor que el volumen de una pelota de baloncesto, como se ilustra en la figura 5.11. Las *condiciones de 0°C y 1 atm* se denominan ***temperatura y presión estándar***, y a menudo se abrevian ***TPE***. Con base en la ecuación (5.8) podemos escribir

La constante de un gas se puede expresar en diferentes unidades (vea el apéndice 2).

$$\begin{aligned} R &= \frac{PV}{nT} \\ &= \frac{(1\ \text{atm})(22.414\ \text{L})}{(1\ \text{mol})(273.15\ \text{K})} \\ &= 0.082057\frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \\ &= 0.082057\ \text{L}\cdot\text{atm/K}\cdot\text{mol} \end{aligned}$$

Los puntos entre L y atm, y entre K y mol, recuerdan que tanto L como atm están en el numerador, y que K y mol están en el denominador. Para la mayoría de los cálculos redondearemos el valor de *R* a tres cifras significativas (0.0821 L · atm/K · mol), y utilizaremos 22.41 L para el volumen molar de un gas a TPE.

En el ejemplo 5.3 se indica que si conocemos la cantidad, el volumen y la temperatura de un gas podemos calcular su presión al utilizar la ecuación del gas ideal. A menos que se establezca lo contrario, suponemos que las temperaturas dadas en °C en los cálculos son exactas, así que no afectan el número de cifras significativas.

EJEMPLO 5.3

SF_6

El hexafluoruro de azufre (SF_6) es un gas incoloro e inodoro muy poco reactivo. Calcule la presión (en atm) ejercida por 1.82 moles del gas en un recipiente de acero de 5.43 L de volumen a 69.5°C.

Estrategia Este problema ofrece información acerca de la cantidad del gas, de su volumen y temperatura. ¿El gas está experimentando un cambio en alguna de sus propiedades? ¿Qué ecuación debemos utilizar para encontrar la presión? ¿Qué unidad de temperatura debemos utilizar?

(*continúa*)

Solución Debido a que no ocurren cambios en las propiedades del gas podemos utilizar la ecuación del gas ideal para calcular la presión. Con la ecuación (5.8) reorganizada, escribimos

$$P = \frac{nRT}{V}$$

$$= \frac{(1.82 \text{ mol})(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(69.5 + 273) \text{ K}}{5.43 \text{ L}}$$

$$= 9.42 \text{ atm}$$

Problema similar: 5.32.

Ejercicio de práctica Calcule el volumen (en litros) ocupado por 2.12 moles de óxido nítrico (NO) a 6.54 atm y 76ºC.

Dado que el volumen molar de un gas ocupa 22.41 L a TPE podemos calcular el volumen de un gas en condiciones de TPE sin utilizar la ecuación del gas ideal.

EJEMPLO 5.4

Calcule el volumen (en litros) que ocupan 7.40 g de NH_3 a TPE.

NH_3

Estrategia ¿Cuál es el volumen de un mol de un gas ideal a TPE? ¿Cuántos moles hay en 7.40 g de NH_3?

Solución Si aceptamos que 1 mol de un gas ideal ocupa 22.41 L a TPE y mediante la masa molar del NH_3 (17.03 g), escribimos la secuencia de conversiones como

$$\text{gramos de NH}_3 \longrightarrow \text{moles de NH}_3 \longrightarrow \text{litros de NH}_3 \text{ a TPE}$$

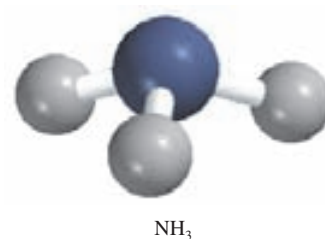
por lo que el volumen de NH_3 está dado por

$$V = 7.40 \text{ g NH}_3 \times \frac{1 \text{ mol NH}_3}{17.03 \text{ g NH}_3} \times \frac{22.41 \text{ L}}{1 \text{ mol NH}_3}$$

$$= 9.74 \text{ L}$$

Con frecuencia sucede en química, en particular en los cálculos relacionados con las leyes de los gases, que un problema se puede resolver de varias formas. En este caso, el problema también se puede resolver al convertir primero 7.40 g de NH_3 al número de moles de NH_3, y después aplicar la ecuación del gas ideal ($V = nRT/P$). Inténtelo.

Verificación Puesto que 7.40 g de NH_3 es menor que su masa molar es de esperar que el volumen sea menor que 22.41 L a TPE. Por tanto, la respuesta es razonable.

Ejercicio de práctica ¿Cuál es el volumen (en litros) que ocupan 49.8 g de HCl a TPE?

Problema similar: 5.40.

Revisión de conceptos

Suponiendo un comportamiento ideal, ¿cuál de los siguientes gases tendrá el mayor volumen a TPE? *a*) 0.82 moles de He. *b*) 24 g de N_2. *c*) 5.0×10^{23} moléculas de Cl_2.

La ecuación del gas ideal es útil para resolver problemas que no implican cambios en P, V, T y n de una muestra de gas. Por tanto, si conocemos tres variables podemos calcular la cuarta mediante la ecuación. Sin embargo, a veces necesitamos trabajar con cambios de presión, volumen y temperatura, o incluso, de cantidad del gas. Cuando cambian las condiciones, debemos emplear una forma modificada de la ecuación del gas ideal que toma en cuenta las condiciones iniciales y finales. Esta ecuación la obtenemos del modo siguiente, con base en la ecuación (5.8),

Los subíndices 1 y 2 denotan los estados inicial y final del gas, respectivamente.

$$R = \frac{P_1V_1}{n_1T_1} \text{ (antes del cambio)} \quad \text{y} \quad R = \frac{P_2V_2}{n_2T_2} \text{ (después del cambio)}$$

Por tanto

$$\frac{P_1V_1}{n_1T_1} = \frac{P_2V_2}{n_2T_2} \tag{5.9}$$

Resulta interesante observar que todas las leyes de gases analizadas en la sección 5.3 se pueden derivar de la ecuación (5.9). Si $n_1 = n_2$, como normalmente ocurre, porque la cantidad de gas por lo general no cambia, la ecuación en tal caso se reduce a

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2} \tag{5.10}$$

Las aplicaciones de la ecuación (5.9) son el tema de los ejemplos 5.5, 5.6 y 5.7.

Globo inflado con helio, para investigaciones científicas.

EJEMPLO 5.5

Un globo inflado con un volumen de 0.55 L de helio a nivel del mar (1.0 atm) se deja elevar a una altura de 6.5 km, donde la presión es de casi 0.40 atm. Suponiendo que la temperatura permanece constante, ¿cuál será el volumen final del globo?

Estrategia La cantidad del gas dentro del globo y su temperatura permanecen constantes, pero tanto la presión como el volumen cambian. ¿Cuál de las leyes de los gases se necesita?

Solución Comenzamos con la ecuación (5.9)

$$\frac{P_1V_1}{n_1T_1} = \frac{P_2V_2}{n_2T_2}$$

Debido a que $n_1 = n_2$ y $T_1 = T_2$,

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

que es la ley de Boyle [vea la ecuación (5.2)]. Se tabula la información que se tiene:

Condiciones iniciales	Condiciones finales
$P_1 = 1.0$ atm	$P_2 = 0.40$ atm
$V_1 = 0.55$ L	$V_2 = ?$

Por tanto,

$$\begin{aligned} V_2 &= V_1 \times \frac{P_1}{P_2} \\ &= 0.55 \text{ L} \times \frac{1.0 \text{ atm}}{0.40 \text{ atm}} \\ &= 1.4 \text{ L} \end{aligned}$$

(*continúa*)

Verificación Cuando la presión que se aplica al globo se reduce (a temperatura constante), el helio gaseoso se expande y el volumen del globo aumenta. El volumen final es mayor que el inicial, de modo que la respuesta resulta razonable.

Ejercicio de práctica Una muestra de cloro gaseoso ocupa un volumen de 946 mL a una presión de 726 mmHg. Calcule la presión del gas (en mmHg) si el volumen se reduce a temperatura constante a 154 mL.

Problema similar: 5.19.

EJEMPLO 5.6

El argón es un gas inerte que se emplea en los focos para retrasar la vaporización del filamento del tungsteno. Cierto foco que contiene argón a 1.20 atm y 18ºC se calienta a 85ºC a volumen constante. Calcule su presión final (en atm).

Los focos eléctricos por lo general están llenos con argón.

Estrategia La temperatura y presión del argón cambian, pero la cantidad y el volumen del gas permanecen constantes. ¿Qué ecuación utilizaría para encontrar la presión final? ¿Qué unidad de temperatura debe emplear?

Solución Debido a que $n_1 = n_2$ y $V_1 = V_2$, la ecuación (5.9) se torna

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

que es la ley de Charles [vea la ecuación (5.6)]. Después escribimos

Condiciones iniciales	Condiciones finales
$P_1 = 1.20$ atm	$P_2 = ?$
$T_1 = (18 + 273)$ K = 291 K	$T_2 = (85 + 273)$ K = 358 K

Recuerde convertir ºC a K cuando resuelva problemas referentes a las leyes de los gases.

La presión final está dada por

$$P_2 = P_1 \times \frac{T_2}{T_1}$$

$$= 1.20 \text{ atm} \times \frac{358 \text{ K}}{291 \text{ K}}$$

$$= 1.48 \text{ atm}$$

Una consecuencia práctica de esta relación es que la presión de los neumáticos de los automóviles debe revisarse sólo cuando éstos se hallen en condiciones de temperatura normal. Después de un largo viaje (en especial durante el verano), los neumáticos se calientan demasiado, y la presión del aire en su interior se eleva.

Verificación A volumen constante, la presión de una cantidad dada de un gas es directamente proporcional a su temperatura absoluta. Por tanto, en este caso es razonable el aumento de la presión.

Problema similar: 5.36.

Ejercicio de práctica Una muestra de oxígeno gaseoso sometida a una presión inicial de 0.97 atm se enfría de 21ºC a –68ºC a volumen constante. ¿Cuál es su presión final (en atm)?

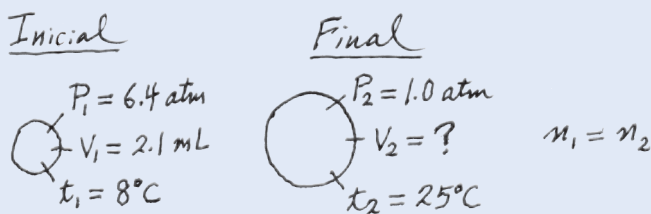
EJEMPLO 5.7

Una pequeña burbuja se eleva desde el fondo de un lago, donde la temperatura y presión son de 8ºC y 6.4 atm, hasta la superficie del agua, donde la temperatura es de 25ºC y la presión de 1.0 atm. Calcule el volumen final de la burbuja (en mL) si su volumen inicial era de 2.1 mL.

(*continúa*)

Estrategia En la solución de este tipo de problemas, donde se da una gran cantidad de información, algunas veces es útil elaborar un diagrama de la situación, como se muestra aquí:

Inicial: $P_1 = 6.4$ atm, $V_1 = 2.1$ mL, $t_1 = 8°C$

Final: $P_2 = 1.0$ atm, $V_2 = ?$, $t_2 = 25°C$

$n_1 = n_2$

¿Qué unidad de temperatura se debe utilizar en este cálculo?

Solución De acuerdo con la ecuación (5.9)

$$\frac{P_1V_1}{n_1T_1} = \frac{P_2V_2}{n_2T_2}$$

Suponemos que la cantidad de aire en la burbuja permanece constante, es decir, $n_1 = n_2$ de manera que

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

que es la ecuación (5.10). La información proporcionada se resume:

Podemos utilizar cualquier unidad apropiada para el volumen (o presión) mientras se usen las mismas unidades en ambos lados de la ecuación.

Condiciones iniciales	Condiciones finales
$P_1 = 6.4$ atm	$P_2 = 1.0$ atm
$V_1 = 2.1$ mL	$V_2 = ?$
$T_1 = (8 + 273)$ K $= 281$ K	$T_2 = (25 + 273)$ K $= 298$

Cuando se reorganiza la ecuación (5.10) resulta

$$\begin{aligned} V_2 &= V_1 \times \frac{P_1}{P_2} \times \frac{T_2}{T_1} \\ &= 2.1 \text{ mL} \times \frac{6.4 \text{ atm}}{1.0 \text{ atm}} \times \frac{298\text{K}}{281\text{K}} \\ &= 14 \text{ mL} \end{aligned}$$

Verificación Vemos que para obtener el volumen final debemos multiplicar el volumen inicial por una relación de presiones (P_1/P_2) y una proporción de temperaturas (T_2/T_1). Recuerde que el volumen es inversamente proporcional a la presión y el volumen es directamente proporcional a la temperatura. Debido a que la presión disminuye y la temperatura aumenta al elevarse la burbuja, esperamos que el volumen de la burbuja aumente. De hecho, aquí el cambio en la presión tiene una función mayor en el cambio del volumen.

Problema similar: 5.35.

Ejercicio de práctica Un gas que inicialmente tiene un volumen de 4.0 L a 1.2 atm y 66°C experimenta un cambio de manera que su volumen y temperatura finales se convierten en 1.7 L y 42°C. ¿Cuál es su presión final? Suponga que el número de moles no ha cambiado.

Cálculos de densidad

Si reacomodamos la ecuación del gas ideal podemos calcular la densidad de un gas:

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$$

El número de moles del gas, n, está dado por

$$n = \frac{m}{\mathcal{M}}$$

donde m es la masa del gas en gramos y $\mathcal{M}$ es su masa molar. Por tanto,

$$\frac{m}{\mathcal{M}V} = \frac{P}{RT}$$

Dado que la densidad, d, es la masa por unidad de volumen, podemos escribir

$$d = \frac{m}{V} = \frac{P\mathcal{M}}{RT} \tag{5.11}$$

A diferencia de las moléculas de la materia condensada (es decir, líquidos y sólidos), las moléculas gaseosas están separadas por longitudes que son amplias en comparación con su tamaño. En consecuencia, la densidad de los gases es muy baja en condiciones atmosféricas. Por esta razón, la densidad de los gases se expresa comúnmente en gramos por litro (g/L) en vez de gramos por mililitro (g/mL), como lo muestra el ejemplo 5.8.

EJEMPLO 5.8

CO_2

Calcule la densidad del dióxido de carbono (CO_2) en gramos por litro (g/L) a 0.990 atm y 55ºC.

Estrategia Necesitamos la ecuación (5.11) para calcular la densidad de los gases. ¿El problema proporciona suficiente información? ¿Qué unidad de temperatura se debe utilizar?

Solución Para utilizar la ecuación (5.11) convertimos la temperatura en kelvins ($T = 273 + 55 = 328$ K) y usamos 44.01 g para la masa molar del CO_2:

$$\begin{aligned} d &= \frac{P\mathcal{M}}{RT} \\ &= \frac{(0.990 \text{ atm})(44.01 \text{ g/mol})}{(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(328 \text{ K})} = 1.62 \text{ g/L} \end{aligned}$$

Por otro lado, podemos encontrar la densidad mediante la siguiente ecuación

$$\text{densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}}$$

Como propiedad intensiva, la densidad es independiente de la cantidad de sustancia. Por tanto, podemos utilizar cualquier cantidad conveniente como apoyo para la resolución del problema.

Suponiendo que tenemos 1 mol de CO_2, la masa sería de 44.01 g. El volumen del gas se puede obtener a partir de la ecuación del gas ideal

$$\begin{aligned} V &= \frac{nRT}{P} \\ &= \frac{(1 \text{ mol})(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(328 \text{ K})}{0.990 \text{ atm}} \\ &= 27.2 \text{ L} \end{aligned}$$

Por tanto, la densidad del CO_2 está dada por

$$d = \frac{44.01 \text{ g}}{27.2 \text{ L}} = 1.62 \text{ g/L}$$

(*continúa*)

Problema similar: 5.48.

Comentario La densidad del gas expresada en gramos por mililitro sería 1.62×10^{-3} g/mL, el cual es un número muy pequeño. En contraste, la densidad del agua es de 1.0 g/mL y la del oro es de 19.3 g/cm^3.

Ejercicio de práctica ¿Cuál es la densidad (en g/L) del hexafluoruro de uranio (UF_6) a 779 mmHg y 62ºC?

Figura 5.12 Aparato para medir la densidad de un gas. Un bulbo de volumen conocido se llena con el gas bajo estudio a cierta temperatura y presión. Primero se pesa el bulbo, y después se vacía (evacua) y se vuelve a pesar. La diferencia en las masas proporciona la masa del gas. Si conocemos el volumen del bulbo, podemos calcular la densidad del gas. En condiciones atmosféricas, 100 mL de aire pesan alrededor de 0.12 g, una cantidad fácilmente cuantificable.

Masa molar de una sustancia gaseosa

De lo que se ha dicho hasta aquí, quizá tenga la impresión de que la masa molar de una sustancia se encuentra examinando su fórmula y al sumar las masas molares de los átomos que la componen. Sin embargo, este procedimiento sólo funciona si se conoce la fórmula real de la sustancia. En la práctica, los químicos con frecuencia trabajan con sustancias de composición desconocida o sólo parcialmente definida. No obstante, si la sustancia desconocida es un gas, se puede encontrar su masa molar gracias a la ecuación del gas ideal. Todo lo que se necesita es determinar el valor experimental de la densidad (o los datos de masa y volumen) del gas a una presión y temperatura conocidas. Al reorganizar la ecuación (5.11) obtenemos

$$\mathcal{M} = \frac{dRT}{P} \tag{5.12}$$

En un experimento típico, un bulbo de volumen conocido se llena con la sustancia gaseosa en estudio. Se registran la temperatura y presión de la muestra de gas y se determina la masa total del bulbo más la muestra de gas (figura 5.12). Luego se evacua (vacía) el bulbo y se pesa otra vez. La diferencia en masa es la masa del gas. La densidad del gas es igual a su masa dividida entre el volumen del bulbo. Una vez conocida la densidad del gas, podemos calcular la masa molar de la sustancia utilizando la ecuación (5.12). Por supuesto, un espectrómetro de masas sería el instrumento ideal para determinar la masa molar, pero no todos los químicos cuentan con este equipo.

En el ejemplo 5.9 se señala el método de la densidad para determinar la masa molar.

EJEMPLO 5.9

Un químico ha sintetizado un compuesto gaseoso amarillo verdoso de cloro y oxígeno, y encuentra que su densidad es de 7.71 g/L a 36°C y 2.88 atm. Calcule la masa molar del compuesto y determine su fórmula molecular.

Estrategia Debido a que las ecuaciones (5.11) y (5.12) representan diferente organización una de otra, podemos calcular la masa molar de un gas si conocemos su densidad, temperatura y presión. La fórmula molecular del compuesto debe ser congruente con su masa molar. ¿Qué unidad de temperatura debemos utilizar?

Solución A partir de la ecuación (5.12)

$$\begin{aligned}\mathcal{M} &= \frac{dRT}{P} \\ &= \frac{(7.71\ \text{g/L})(0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm/K}\cdot\text{mol})(36 + 273)\ \text{K}}{2.88\ \text{atm}} \\ &= 67.9\ \text{g/mol}\end{aligned}$$

Tenga presente que mediante este procedimiento es posible determinar la masa molar de un compuesto gaseoso sin conocer su fórmula química.

(*continúa*)

Por otro lado, podemos encontrar la masa molar mediante la siguiente ecuación

$$\text{masa molar del compuesto} = \frac{\text{masa del compuesto}}{\text{moles del compuesto}}$$

Con base en la densidad proporcionada sabemos que hay 7.71 g del gas en 1 L. El número de moles del gas en este volumen lo podemos obtener de la ecuación del gas ideal

$$\begin{aligned} n &= \frac{PV}{RT} \\ &= \frac{(2.88 \text{ atm})(1.00 \text{ L})}{(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(309 \text{ K})} \\ &= 0.1135 \text{ mol} \end{aligned}$$

Por tanto, la masa molar está dada por

$$\mathcal{M} = \frac{\text{masa}}{\text{número de moles}} = \frac{7.71 \text{ g}}{0.1135 \text{ mol}} = 67.9 \text{ g/mol}$$

Podemos determinar la fórmula molecular del compuesto mediante prueba y error, utilizando sólo los datos conocidos de las masas molares de cloro (35.45 g) y oxígeno (16.00 g). Sabemos que un compuesto que contenga un átomo de Cl y un átomo de O tendría una masa molar de 51.45 g, que es muy baja, en tanto que la masa molar de un compuesto formado por dos átomos de Cl y un átomo de O sería de 86.90 g, que es demasiado elevada. Por consiguiente, el compuesto debe contener un átomo de Cl y dos de oxígeno, es decir, tendría la fórmula ClO_2, cuya masa molar es de 67.45 g.

ClO_2

Ejemplos similares: 5.43, 5.47

Ejercicio de práctica La densidad de un compuesto orgánico gaseoso es de 3.38 g/L a 40°C y 1.97 atm. ¿Cuál es su masa molar?

Puesto que la ecuación (5.12) se deriva de la ecuación del gas ideal podemos calcular la masa molar de una sustancia gaseosa al usar la ecuación del gas ideal, como se observa en el ejemplo 5.10.

EJEMPLO 5.10

El análisis químico de un compuesto gaseoso mostró que contiene 33.0% de silicio y 67.0% de flúor en masa. A 35°C, 0.210 L del compuesto ejercen una presión de 1.70 atm. Si la masa de 0.210 L del gas fue de 2.38 g calcule la fórmula molecular del compuesto.

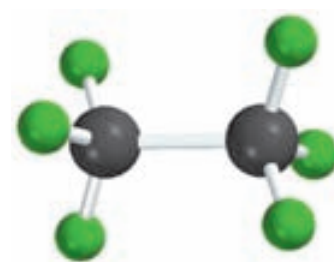
Si_2F_6

Estrategia El problema se puede dividir en dos partes. En primer lugar, se pide la fórmula empírica del compuesto a partir del porcentaje en masa de Si y F. En segundo, la información proporcionada permite realizar el cálculo de la masa molar del compuesto y por tanto determinar su fórmula molecular. ¿Cuál es la relación entre la masa molar empírica y la masa molar calculada a partir de la fórmula molecular?

Solución Seguimos el procedimiento del ejemplo 3.9 (página 90) para calcular la fórmula empírica suponiendo que tenemos 100 g de compuesto; así, los porcentajes se convierten en gramos. El número de moles de Si y F está dado por

$$n_{Si} = 33.0 \cancel{\text{g Si}} \times \frac{1 \text{ mol Si}}{28.09 \cancel{\text{g Si}}} = 1.17 \text{ mol Si}$$

$$n_F = 67.0 \cancel{\text{g F}} \times \frac{1 \text{ mol F}}{19.00 \cancel{\text{g F}}} = 3.53 \text{ mol F}$$

(*continúa*)

Por tanto, la fórmula empírica es $Si_{1.17}F_{3.53}$. Al dividir entre el subíndice más pequeño (1.17), obtenemos SiF_3.

Para calcular la masa molar del compuesto, en primer lugar necesitamos calcular el número de moles contenidos en 2.38 g de compuesto. Con base en la ecuación de gas ideal

$$n = \frac{PV}{RT}$$
$$= \frac{(1.70 \text{ atm})(0.210 \text{ L})}{(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(308 \text{ K})} = 0.0141 \text{ mol}$$

Debido a que hay 2.38 g del compuesto en 0.0141 moles, la masa en 1 mol, o la masa molar está dada por

$$\mathcal{M} = \frac{2.38 \text{ g}}{0.0141 \text{ mol}} = 169 \text{ g/mol}$$

Problema similar: 5.49.

La masa molar de la fórmula empírica SiF_3 es 85.09 g. Recuerde que la proporción (masa molar/masa molar empírica) siempre es un entero ($169/85.09 \approx 2$). Por consiguiente, la fórmula molecular del compuesto debe ser $(SiF_3)_2$, o Si_2F_6.

Ejercicio de práctica Un compuesto gaseoso está formado por 78.14% de boro y 21.86% de hidrógeno. A 27°C, 74.3 mL del gas ejercen una presión de 1.12 atm. Si la masa del gas fue de 0.0934 g, ¿cuál es su fórmula molecular?

5.5 Estequiometría de los gases

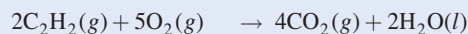
La clave para resolver problemas de estequiometría está en la razón molar, sin importar el estado físico de los reactivos y los productos.

En el capítulo 3 utilizamos relaciones entre cantidades (en moles) y masas (en gramos) de reactivos y productos para resolver problemas de estequiometría. Cuando los reactivos, los productos, o ambos son gases, también podemos emplear las relaciones entre cantidades (moles, n) y volumen (V) para resolver problemas de este tipo (figura 5.13). En los ejemplos 5.11, 5.12 y 5.13 se muestra cómo se utilizan las leyes de los gases en estos cálculos.

La reacción del carburo de calcio (CaC_2) con agua produce acetileno (C_2H_2), un gas inflamable.

EJEMPLO 5.11

Calcule el volumen de O_2 (en litros) requerido para la combustión completa de 7.64 L de acetileno (C_2H_2) a la misma temperatura y presión:

$$2C_2H_2(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 2H_2O(l)$$

Estrategia Observe que la temperatura y presión del O_2 y C_2H_2 son las mismas. ¿Qué ley de los gases necesitamos para relacionar el volumen de los gases con los moles de los gases?

Solución De acuerdo con la ley de Avogadro, a la misma temperatura y presión, el número de moles de los gases está directamente relacionado con su volumen. Con base en la ecuación, tenemos 5 moles $O_2 \simeq$ 2 moles C_2H_2; por tanto, también podemos escribir 5 L $O_2 \simeq$ 2 L C_2H_2. El volumen de O_2 que reaccionará con 7.64 L C_2H_2 está dado por

$$\text{volumen de } O_2 = 7.64 \text{ L } \cancel{C_2H_2} \times \frac{5 \text{ L } O_2}{2 \text{ L } \cancel{C_2H_2}}$$
$$= 19.1 \text{ L}$$

Problema similar: 5.26.

(continúa)

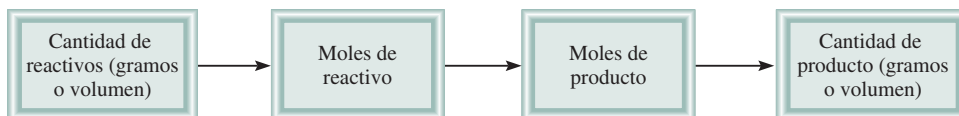
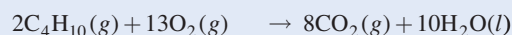
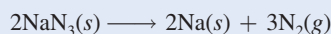



Figura 5.13 Cálculos estequiométricos que implican gases.

Ejercicio de práctica Suponiendo que no hay cambios en la temperatura y presión, calcule el volumen de O_2 (en litros) necesario para la combustión completa de 14.9 L de butano (C_4H_{10}):

$$2C_4H_{10}(g) + 13O_2(g) \longrightarrow 8CO_2(g) + 10H_2O(l)$$

EJEMPLO 5.12

La azida de sodio (NaN_3) se usa en bolsas de aire en algunos automóviles. El impacto de una colisión desencadena la descomposición de la NaN_3 de la siguiente manera:

$$2NaN_3(s) \longrightarrow 2Na(s) + 3N_2(g)$$

El nitrógeno gaseoso producido infla rápidamente la bolsa que se encuentra entre el conductor y el parabrisas. Calcule el volumen de N_2 generado a 80°C y 823 mmHg por la descomposición de 60.0 g de NaN_3.

Una bolsa de aire puede proteger al conductor en un choque automovilístico.

Estrategia En la ecuación balanceada vemos que 2 moles de $NaN_3 \simeq$ 3 moles N_2, de manera que el factor de conversión entre NaN_3 y N_2 es

$$\frac{3 \text{ mol } N_2}{2 \text{ mol } NaN_3}$$

Debido a que se proporciona la masa de NaN_3 podemos calcular el número de moles de NaN_3 y por tanto el número de moles de N_2 producidos. Por último, podemos calcular el volumen de N_2 mediante la ecuación del gas ideal.

Solución En primer lugar calculamos el número de moles de N_2 producido por 60.0 g de NaN_3 mediante la siguiente secuencia de conversiones

$$\text{gramos de } NaN_3 \longrightarrow \text{moles de } NaN_3 \longrightarrow \text{moles de } N_2$$

de manera que

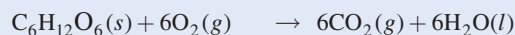
$$\text{moles de } N_2 = 60.0 \text{ g } NaN_3 \times \frac{1 \text{ mol } NaN_3}{65.02 \text{ g } NaN_3} \times \frac{3 \text{ mol } N_2}{2 \text{ mol } NaN_3}$$
$$= 1.38 \text{ mol } N_2$$

El volumen de 1.38 moles de N_2 se obtiene mediante la ecuación del gas ideal:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(1.38 \text{ mol})(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K mol})(80 + 273 \text{ K})}{(823/760)\text{atm}}$$
$$= 36.9 \text{ L}$$

Problema similar: 5.60.

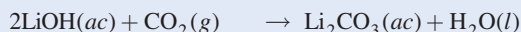
Ejercicio de práctica La ecuación para la degradación metabólica de la glucosa ($C_6H_{12}O_6$) es la misma que la ecuación para la combustión de glucosa en aire:

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) \longrightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l)$$

Calcule el volumen de CO_2 producido a 37°C y 1.00 atm cuando se consumen 5.60 g de glucosa en la reacción.

El aire en los submarinos sumergidos y en las naves espaciales necesita purificarse continuamente.

EJEMPLO 5.13

El hidróxido de litio en disolución acuosa se emplea para purificar el aire de las naves espaciales y de los submarinos, ya que absorbe dióxido de carbono de acuerdo con la ecuación

$$2LiOH(ac) + CO_2(g) \longrightarrow Li_2CO_3(ac) + H_2O(l)$$

La presión de dióxido de carbono en una cabina que tiene un volumen de 2.4×10^5 L es de 7.9×10^{-3} atm a 312 K. Se introduce en la cabina una disolución de hidróxido de litio (LiOH) de volumen insignificante. Al final, la presión de CO_2 se reduce a 1.2×10^{-4} atm. ¿Cuántos gramos de carbonato de litio se forman por este proceso?

Estrategia ¿Cómo calculamos el número de moles de CO_2 que ha reaccionado ante un descenso de presión de CO_2? A partir de la ecuación del gas ideal escribimos

$$n = P \times \left(\frac{V}{RT}\right)$$

A T y V constantes, el cambio en la presión de CO_2, ΔP, corresponde al cambio en el número de moles de CO_2, Δn. Por tanto,

$$n = \quad P \times \left(\frac{V}{RT}\right)$$

¿Cuál es el factor de conversión entre CO_2 y Li_2CO_3?

Solución El descenso en la presión de CO_2 es de $(7.9 \times 10^{-3}$ atm$) - (1.2 \times 10^{-4}$ atm$)$ o 7.8×10^{-3} atm. Por tanto, el número de moles de CO_2 que ha reaccionado está dado por

$$\begin{aligned} n &= 7.8 \times 10^{-3} \text{ atm} \times \frac{2.4 \times 10^5 \text{ L}}{(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(312 \text{ K})} \\ &= 73 \text{ moles} \end{aligned}$$

De la ecuación observamos que 1 mol de $CO_2 \simeq$ 1 mol de Li_2CO_3, de modo que la cantidad de Li_2CO_3 formada es también de 73 moles. Entonces, con la masa molar de Li_2CO_3 (73.89 g) calculamos su masa:

$$\begin{aligned} \text{masa de } Li_2CO_3 \text{ formado} &= 73 \text{ mol } Li_2CO_3 \times \frac{73.89 \text{ g } Li_2CO_3}{1 \text{ mol } Li_2CO_3} \\ &= 5.4 \times 10^3 \text{ g } Li_2CO_3 \end{aligned}$$

Problema similar: 5.96.

Ejercicio de práctica Una muestra de 2.14 L de cloruro de hidrógeno gaseoso a 2.61 atm y 28°C se disuelve completamente en 668 mL de agua para formar una disolución de ácido clorhídrico. Calcule la molaridad de la disolución del ácido. Se supone que no cambia el volumen.

5.6 Ley de Dalton de las presiones parciales

Hasta ahora nos hemos concentrado en el comportamiento de sustancias gaseosas puras, pero en los experimentos a menudo se utilizan mezclas de gases. Por ejemplo, para el estudio de la contaminación del aire nos puede interesar la relación de presión, volumen y temperatura de una muestra de aire, que contiene varios gases. En éste y todos los casos que implican mezclas de gases, la presión total del gas se relaciona con las ***presiones parciales***, es decir, las *presiones de los componentes gaseosos individuales de la mezcla*. En 1801, Dalton formuló una ley,

El volumen y la temperatura son constantes

Combinación de gases

P_1 + P_2 → $P_T = P_1 + P_2$

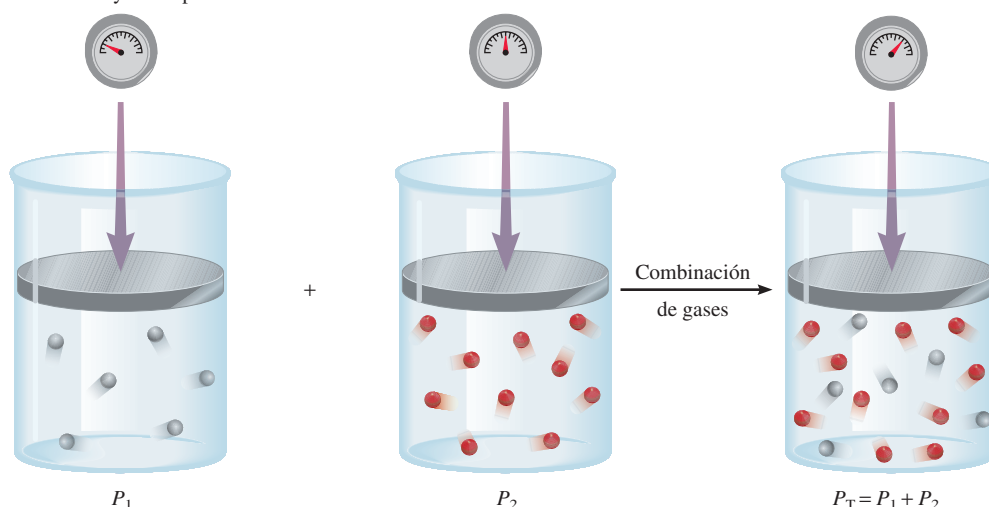



Figura 5.14 Ilustración esquemática de la ley de Dalton de las presiones parciales.

que actualmente se conoce como ***ley de Dalton de las presiones parciales***, la cual establece que *la presión total de una mezcla de gases es igual a la suma de las presiones que cada gas ejercería si estuviera solo*. En la figura 5.14 se ilustra esta ley.

Considere el caso en el que dos gases, A y B, están en un recipiente de volumen V. La presión ejercida por el gas A, de acuerdo con la ecuación del gas ideal, es

$$P_A = \frac{n_A RT}{V}$$

donde n_A es el número de moles de A presente. Del mismo modo, la presión ejercida por el gas B es

$$P_B = \frac{n_B RT}{V}$$

En una mezcla de gases A y B, la presión total P_T es el resultado de las colisiones de ambos tipos de moléculas, A y B, con las paredes del recipiente. Por tanto, de acuerdo con la ley de Dalton,

$$\begin{aligned} P_T &= P_A + P_B \\ &= \frac{n_A RT}{V} + \frac{n_B RT}{V} \\ &= \frac{RT}{V}(n_A + n_B) \\ &= \frac{nRT}{V} \end{aligned}$$

donde n, el número total de moles de los gases presentes, está dado por $n = n_A + n_B$, y P_A y P_B son las presiones parciales de los gases A y B, respectivamente. Así, para una mezcla de gases, la P_T depende sólo del número total de moles de gas presente, no de la naturaleza de las moléculas del gas.

En general, la presión total de una mezcla de gases está dada por

$$P_T = P_1 + P_2 + P_3 + \cdots$$

donde P_1, P_2, P_3, . . . son las presiones parciales de los componentes 1, 2, 3, . . . Para darse cuenta cómo está relacionada cada presión parcial con la presión total, considere de nuevo el caso de la mezcla de dos gases A y B. Dividiendo P_A entre P_T, obtenemos

$$\frac{P_A}{P_T} = \frac{n_A RT / V}{(n_A + n_B)RT / V}$$
$$= \frac{n_A}{n_A + n_B}$$
$$= X_A$$

donde X_A se denomina la fracción molar del gas A. La ***fracción molar*** es *una cantidad adimensional que expresa la relación del número de moles de un componente con el número de moles de todos los componentes presentes*. En general, la fracción molar del componente i en una mezcla está dado por

$$X_i = \frac{n_i}{n_T} \tag{5.13}$$

donde n_i y n_T son el número de moles del componente i y el número total de moles presentes, respectivamente. La fracción molar siempre es más pequeña que 1. Ahora podemos expresar la presión parcial de A como

$$P_A = X_A P_T$$

De manera similar,

$$P_B = X_B P_T$$

Observe que la suma de las fracciones molares de una mezcla de gases debe ser igual a la unidad. Si sólo dos componentes están presentes, entonces

$$X_A + X_B = \frac{n_A}{n_A + n_B} + \frac{n_B}{n_A + n_B} = 1$$

Para las mezclas de gases, la suma de las presiones parciales debe ser igual a la presión total y la suma de las fracciones molares debe ser igual a 1.

Si un sistema contiene más de dos gases, la presión parcial del componente i se relaciona con la presión total por

$$P_i = X_i P_T \tag{5.14}$$

¿Cómo se determinan las presiones parciales? Un manómetro únicamente mide la presión total de una mezcla gaseosa. Para obtener las presiones parciales, necesitamos conocer las fracciones molares de los componentes, lo cual podría implicar elaborados análisis químicos. El método más directo para medir las presiones parciales es usar un espectrómetro de masas. Las intensidades relativas de las señales de un espectro de masas son directamente proporcionales a las cantidades y por tanto a las fracciones molares de los gases presentes.

Con los valores de las fracciones molares y de la presión total podemos calcular las presiones parciales de los componentes individuales, como se muestra en el ejemplo 5.14. En la sección Química en acción de la página 202 se muestra una aplicación hacia la derecha de la ley de Dalton de las presiones parciales, en el buceo.

EJEMPLO 5.14

Una mezcla de gases contiene 4.46 moles de neón (Ne), 0.74 moles de argón (Ar) y 2.15 moles de xenón (Xe). Calcule las presiones parciales de los gases si la presión total es de 2.00 atm a cierta temperatura.

Estrategia ¿Cuál es la relación entre la presión parcial de un gas y la presión total de los gases? ¿Cómo calculamos la fracción molar de un gas?

Solución De acuerdo con la ecuación (5.14), la presión parcial de Ne (P_{Ne}) es igual al producto de su fracción molar (X_{Ne}) por la presión total (P_T)

$$P_{Ne} = X_{Ne} P_T$$

Mediante la ecuación (5.13) calculamos la fracción molar de Ne como sigue:

$$X_{Ne} = \frac{n_{Ne}}{n_{Ne} + n_{Ar} + n_{Xe}} = \frac{4.46 \text{ mol}}{4.46 \text{ mol} + 0.74 \text{ mol} + 2.15 \text{ mol}}$$
$$= 0.607$$

Por tanto,

$$\begin{aligned} P_{Ne} &= X_{Ne} P_T \\ &= 0.607 \times 2.00 \text{ atm} \\ &= 1.21 \text{ atm} \end{aligned}$$

De igual manera,

$$\begin{aligned} P_{Ar} &= X_{Ar} P_T \\ &= 0.10 \times 2.00 \text{ atm} \\ &= 0.20 \text{ atm} \end{aligned}$$

y

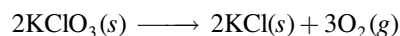
$$\begin{aligned} P_{Xe} &= X_{Xe} P_T \\ &= 0.293 \times 2.00 \text{ atm} \\ &= 0.586 \text{ atm} \end{aligned}$$

Verificación Asegúrese de que la suma de las presiones parciales sea igual a la presión total dada, es decir (1.21 + 0.20 + 0.586) atm = 2.00 atm.

Problema similar: 5.63.

Ejercicio de práctica Una muestra de gas natural contiene 8.24 moles de metano (CH_4), 0.421 moles de etano (C_2H_6) y 0.116 moles de propano (C_3H_8). Si la presión total de los gases es de 1.37 atm, ¿cuáles son las presiones parciales de los gases?

La ley de Dalton de las presiones parciales es útil para calcular volúmenes de gases recolectados en agua. Por ejemplo, cuando se calienta el clorato de potasio ($KClO_3$) se descompone en KCl y O_2:

$$2KClO_3(s) \longrightarrow 2KCl(s) + 3O_2(g)$$

El oxígeno gaseoso formado se puede recolectar en agua, como se muestra en la figura 5.15. Al principio, la botella invertida está completamente llena de agua. Cuando se forma oxígeno gaseoso, las burbujas del gas suben a la superficie y desplazan el agua de la botella. Este

Cuando se obtiene gas sobre agua, la presión total (gas más vapor de agua) es igual a la presión atmosférica.

Figura 5.15 Aparato para recolectar un gas en agua. El oxígeno generado mediante el calentamiento del clorato de potasio ($KClO_3$) en presencia de una pequeña cantidad de dióxido de manganeso (MnO_2), el cual acelera la reacción, se hace burbujear en el agua y se recoge en una botella como se muestra. El oxígeno gaseoso desplaza el agua que originalmente estaba presente en la botella hacia la tina.

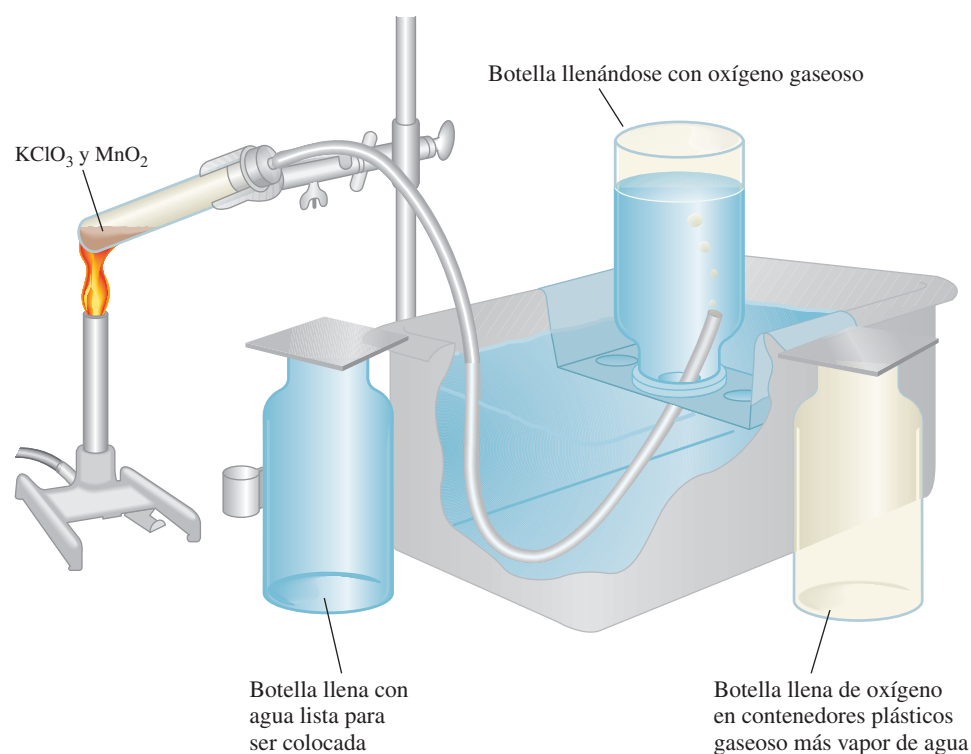



TABLA 5.3

Presión del vapor de agua a diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	Presión del vapor de agua (mmHg)
0	4.58
5	6.54
10	9.21
15	12.79
20	17.54
25	23.76
30	31.82
35	42.18
40	55.32
45	71.88
50	92.51
55	118.04
60	149.38
65	187.54
70	233.7
75	289.1
80	355.1
85	433.6
90	525.76
95	633.90
100	760.00

método de recolección de un gas se basa en la suposición de que el gas no reacciona con agua y que no se disuelve apreciablemente en ella. Estas suposiciones son válidas para el oxígeno gaseoso, pero no para gases como NH_3, el cual se disuelve fácilmente en agua. Sin embargo, el oxígeno recolectado de esa manera no está puro porque en la botella también se encuentra presente vapor de agua. La presión total del gas es igual a la suma de las presiones ejercidas por el oxígeno gaseoso y el vapor de agua:

$$P_T = P_{O_2} + P_{H_2O}$$

Como consecuencia, para calcular la cantidad de O_2 formado debemos tomar en cuenta la presión causada por el vapor de agua. En la tabla 5.3 se muestra la presión del vapor de agua a distintas temperaturas. Tales datos se representan gráficamente en la figura 5.16.

En el ejemplo 5.15 se aprecia cómo utilizar la ley de Dalton para calcular la cantidad de un gas recolectado en agua.

EJEMPLO 5.15

El oxígeno gaseoso formado por la descomposición de clorato de potasio se recolecta en la forma que se muestra en la figura 5.15. El volumen de oxígeno recolectado a 24ºC y una presión atmosférica de 762 mmHg es de 128 mL. Calcule la masa (en gramos) del oxígeno gaseoso obtenido. La presión del vapor de agua a 24ºC es de 22.4 mmHg.

Estrategia Para encontrar la masa de O_2 que se genera debemos calcular en primer lugar la presión parcial del O_2 en la mezcla. ¿Cuál ley de los gases es aplicable? ¿Cómo convertimos la presión del O_2 gaseoso en masa de O_2 en gramos?

(*continúa*)

Solución Con base en la ley de Dalton de las presiones parciales sabemos que

$$P_T = P_{O_2} + P_{H_2O}$$

Por tanto,

$$\begin{aligned} P_{O_2} &= P_T - P_{H_2O} \\ &= 762 \text{ mmHg} - 22.4 \text{ mmHg} \\ &= 740 \text{ mmHg} \end{aligned}$$

A partir de la ecuación del gas ideal tenemos

$$PV = nRT = \frac{m}{\mathcal{M}}RT$$

donde m y $\mathcal{M}$ son la masa de O_2 recolectada y la masa molar del O_2, respectivamente. La ecuación reorganizada es la siguiente

$$\begin{aligned} m = \frac{PV\mathcal{M}}{RT} &= \frac{(740/760)\text{atm}(0.128 \text{ L})(32.00 \text{ g/mol})}{(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(273 + 24) \text{ K}} \\ &= 0.164 \text{ g} \end{aligned}$$

Verificación La densidad del oxígeno gaseoso es (0.164 g/0.128 L), o 1.28 g/L, lo cual es un valor razonable para los gases en condiciones atmosféricas (vea el ejemplo 5.8).

Ejercicio de práctica El hidrógeno gaseoso que se forma en la reacción del calcio metálico con agua se recolecta en un dispositivo como el de la figura 5.15. El volumen del gas recolectado a 30ºC y a una presión de 988 mmHg es de 641 mL. ¿Cuál es la masa (en gramos) del hidrógeno gaseoso obtenido? La presión del vapor de agua a 30ºC es de 31.82 mmHg.

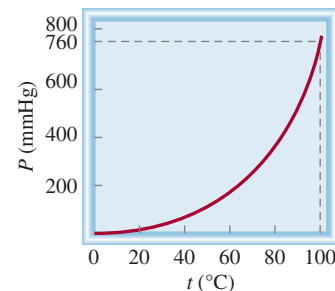
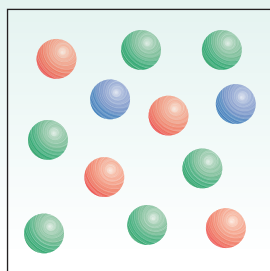



Figura 5.16 Presión del vapor de agua como función de la temperatura. Observe que en el punto de ebullición del agua (100ºC) la presión es de 760 mmHg, la cual es exactamente igual a 1 atm.

Problema similar: 5.68.

Revisión de conceptos

Cada una de las esferas de color representa una molécula diferente de gas. Calcule las presiones parciales de los gases si la presión total es de 2.6 atm.

5.7 Teoría cinética molecular de los gases

Las leyes de los gases ayudan a predecir el comportamiento de los gases, pero no explican lo que sucede a nivel molecular y qué ocasiona los cambios que observamos en el mundo macroscópico. Por ejemplo, ¿por qué un gas se expande al calentarlo?

QUÍMICA *en acción*

El buceo y las leyes de los gases

El buceo es un deporte emocionante, y gracias en parte a las leyes de los gases, también es una actividad segura para individuos entrenados que gozan de buena salud. ("Scuba" es el acrónimo en inglés del término self-contained underwater breathing apparatus, que significa equipo independiente de respiración submarina.) El desarrollo de los lineamientos para un regreso seguro a la superficie después de una inmersión y la determinación de la mezcla apropiada de gases para evitar un estado potencialmente fatal durante el buceo, son dos aplicaciones de las leyes de los gases a este popular pasatiempo.

Una inmersión normal puede variar de 40 a 65 pies, pero las inmersiones a 90 pies no son poco comunes. Debido a que la densidad del agua de mar es ligeramente más alta que la del agua dulce (aproximadamente 1.03 g/mL, en comparación con 1.00 g/mL) la presión ejercida por una columna de 33 pies de agua marina es equivalente a una presión de 1 atm. A medida que aumenta la profundidad, también lo hace la presión, así que a una profundidad de 66 pies la presión del agua será de 2 atm, y así sucesivamente.

¿Qué sucede si un buzo asciende a la superficie desde una profundidad de unos 20 pies con demasiada rapidez sin respirar? La disminución total de la presión para este cambio de la profundidad sería de (20 pies/33 pies) × 1 atm o 0.6 atm. Para el momento en que el buzo llegara a la superficie, el volumen de aire atrapado en los pulmones se habría incrementado por un factor de (1 + 0.6) atm/1 atm, o 1.6 veces. Esta repentina expansión de aire podría romper fatalmente las membranas de los pulmones. Otra grave posibilidad de riesgo sería que se presentara una *embolia por aire*. Mientras el aire se va expandiendo en los pulmones, es obligado a entrar en pequeños vasos sanguíneos llamados capilares. La presencia de burbujas de aire en estos vasos bloquea el flujo sanguíneo normal hacia el cerebro. Como resultado, el buzo podría perder la conciencia antes de llegar a la superficie. La única terapia para la embolia por aire es la recompresión. En este doloroso proceso se coloca a la víctima en una cámara llena de aire comprimido. Aquí, se presionan lentamente las burbujas en la sangre durante el curso de varias horas al día hasta que alcanzan un tamaño inocuo. Para evitar estas desagradables complicaciones, los buzos saben que deben ascender lentamente, realizando pausas en ciertos puntos para dar a sus cuerpos la oportunidad de ajustarse a la disminución de la presión.

El siguiente ejemplo es una aplicación hacia la derecha de la ley de Dalton. El oxígeno gaseoso es esencial para la supervivencia, así que es difícil creer que un exceso de oxígeno podría ser dañino. No obstante, se ha comprobado la toxicidad del exceso de oxígeno. Por ejemplo, los bebés recién nacidos colocados en cámaras de oxígeno muchas veces presentan daños en el tejido retiniano, lo que puede causar ceguera parcial o total.

Nuestro cuerpo funciona mejor cuando el oxígeno gaseoso tiene una presión parcial de alrededor de 0.20 atm, como en el aire que respiramos. La presión parcial del oxígeno está dada por

$$P_{O_2} = X_{O_2} P_T = \frac{n_{O_2}}{n_{O_2} + n_{N_2}} P_T$$

En el siglo XIX, varios físicos, entre los que destacan Ludwig Boltzmann[8] y James Clerk Maxwell,[9] encontraron que las propiedades físicas de los gases se explican en términos del movimiento de moléculas individuales, el cual es una forma de *energía*, que aquí definimos como la capacidad para realizar un trabajo o producir un cambio. En mecánica, el *trabajo* se define como la fuerza multiplicada por la longitud. Como la energía se puede medir como trabajo escribimos

$$\begin{aligned} \text{energía} &= \text{trabajo realizado} \\ &= \text{fuerza} \times \text{longitud} \end{aligned}$$

El ***joule (J)***[10] es la *unidad del SI de energía*

$$\begin{aligned} 1\ \text{J} &= 1\ \text{kg m}^2/\text{s}^2 \\ &= 1\ \text{N m} \end{aligned}$$

[8] Ludwig Eduard Boltzmann (1844-1906). Físico austriaco. Aunque Boltzmann fue uno de los más grandes físicos teóricos de todos los tiempos, su trabajo no fue reconocido por los demás científicos de su época. Sufrió problemas de salud y grandes depresiones, hasta su suicidio en 1906.

[9] James Clerk Maxwell (1831-1879). Físico escocés. Maxwell fue uno de los grandes físicos teóricos del siglo XIX; su trabajo abarcó muchas áreas de la física, incluyendo la teoría cinética de los gases, la termodinámica, la electricidad y el magnetismo.

[10] James Prescott Joule (1818-1889). Físico inglés. En su juventud, Joule fue asesorado por John Dalton. Es más famoso por su determinación del equivalente mecánico del calor, es decir, la conversión entre la energía mecánica y la energía térmica.

donde P_T es la presión total. Sin embargo, debido a que el volumen es directamente proporcional al número de moles de gas presente (a temperatura y presión constantes), podemos escribir

$$P_{O_2} = \frac{V_{O_2}}{V_{O_2} + V_{N_2}} P_T$$

Por tanto, la composición del aire es 20% de oxígeno gaseoso y 80% de nitrógeno gaseoso por volumen. Cuando un buzo se sumerge, la presión del agua sobre él es mayor que la presión atmosférica. La presencia del aire en el interior de las cavidades del cuerpo (por ejemplo, pulmones y senos nasales) debe ser la misma que la presión del agua circundante; de otra manera se colapsarían. Una válvula especial ajusta de manera automática la presión del aire almacenado en un tanque de buceo para asegurar que en todo momento la presión del aire sea igual a la presión del agua. Por ejemplo, a una profundidad en que la presión total es de 2.0 atm, el contenido de oxígeno en el aire se debe reducir a 10% en volumen para mantener la misma presión parcial de 0.20 atm; es decir,

$$P_{O_2} = 0.2\,0 \text{ atm} = \frac{V_{O_2}}{V_{O_2} + V_{N_2}} \times 2.0 \text{ atm}$$

$$\frac{V_{O_2}}{V_{O_2} + V_{N_2}} = \frac{0.20 \text{ atm}}{2.0 \text{ atm}} = 0.10 \text{ o } 10\%$$

Aunque el nitrógeno gaseoso parece ser la elección obvia para mezclar con el oxígeno gaseoso, presenta un importante problema. Cuando la presión parcial del nitrógeno gaseoso excede 1 atm, una cantidad suficiente de gas se disuelve en la sangre para provocar un estado conocido como *narcosis por nitrógeno*. Los efectos en el buzo recuerdan los asociados por la intoxicación alcohólica. Los buzos que han sufrido de la narcosis por nitrógeno se comportan de manera extraña, como bailar en el fondo del mar y perseguir tiburones. Por esta razón, muchas veces se utiliza helio para diluir el oxígeno gaseoso. El helio, por ser un gas inerte, es mucho menos soluble en la sangre que el nitrógeno y no produce efectos narcóticos.

Buzos.

De modo alternativo, es posible expresar la energía en kilojoules (kJ):

$$1 \text{ kJ} = 1\,000 \text{ J}$$

Como veremos en el capítulo 6 existen numerosos tipos de energía. La ***energía cinética (EC)*** es el tipo de energía que manifiesta un objeto en movimiento, o *energía de movimiento*.

Los descubrimientos de Maxwell, Boltzmann y otros produjeron *numerosas generalizaciones acerca del comportamiento de los gases* que desde entonces se conocen como la ***teoría cinética molecular de los gases***, o simplemente la *teoría cinética de los gases*. Dicha teoría se centra en las siguientes suposiciones:

La teoría cinética de los gases considera las moléculas como esferas duras sin estructura interna.

1. Un gas está compuesto de moléculas que están separadas por distancias mucho mayores que sus propias dimensiones. Las moléculas pueden considerarse como "puntos", es decir, poseen masa pero tienen un volumen insignificante.
2. Las moléculas de los gases están en continuo movimiento en dirección aleatoria y con frecuencia chocan unas contra otras. Las colisiones entre las moléculas son perfectamente elásticas, o sea, la energía se transfiere de una molécula a otra por efecto de las colisiones. Sin embargo, la energía total de todas las moléculas en un sistema permanece inalterada.
3. Las moléculas de los gases no ejercen entre sí fuerzas de atracción o de repulsión.

4. La energía cinética promedio de las moléculas es proporcional a la temperatura del gas en kelvins. Dos gases a la misma temperatura tendrán la misma energía cinética promedio. La energía cinética promedio de una molécula está dada por:

$$\overline{\mathrm{KE}} = \tfrac{1}{2} m\overline{u^2}$$

donde m es la masa de la molécula y u es su rapidez. La barra horizontal denota un valor promedio. La cantidad $\overline{u^2}$ se denomina rapidez cuadrática media; es el promedio del cuadrado de las velocidades de todas las moléculas:

$$\overline{u^2} = \frac{u_1^2 + u_2^2 + \cdots + u_N^2}{N}$$

donde N es el número de moléculas.

La suposición 4 permite escribir

$$\overline{\mathrm{KE}} \propto T$$

$$\tfrac{1}{2} m\overline{u^2} \propto T$$

Por tanto,

$$\overline{\mathrm{KE}} = \tfrac{1}{2} m\overline{u^2} = CT \qquad (5.15)$$

donde C es la constante de proporcionalidad y T es la temperatura absoluta.

De acuerdo con la teoría cinética molecular, la presión de un gas es el resultado de las colisiones entre las moléculas y las paredes del recipiente que lo contiene. Depende de la frecuencia de las colisiones por unidad de área y de la "fuerza" con la que las moléculas golpeen las paredes. La teoría también proporciona una interpretación molecular de la temperatura. Según la ecuación (5.15), la temperatura absoluta de un gas es una medida de la energía cinética promedio de las moléculas. En otras palabras, la temperatura absoluta es un índice del movimiento aleatorio de las moléculas: a mayor temperatura, mayor energía de las moléculas. Como el movimiento molecular aleatorio se relaciona con la temperatura de un gas, algunas veces se hace referencia a éste como movimiento térmico.

Aplicación de las leyes de los gases

Aunque la teoría cinética de los gases se basa en un modelo bastante simple, los detalles matemáticos implicados son muy complejos. Sin embargo, sobre una base cualitativa es posible utilizar la teoría para explicar las propiedades generales de las sustancias en el estado gaseoso. Los siguientes ejemplos ilustran las circunstancias en las que es útil esta teoría.

- **Compresibilidad de los gases.** Como las moléculas en la fase gaseosa se encuentran separadas por grandes distancias (suposición 1), los gases se pueden comprimir fácilmente para ocupar un volumen menor.
- **Ley de Boyle.** La presión ejercida por un gas es consecuencia del impacto de sus moléculas sobre las paredes del recipiente que lo contiene. La rapidez de colisión, o el número de colisiones moleculares con las paredes, por segundo, es proporcional a la densidad numérica (es decir, el número de moléculas por unidad de volumen) del gas. Al disminuir el volumen de cierta cantidad de gas aumenta su densidad numérica y, por tanto, su rapidez de colisión. Por esta causa, la presión de un gas es inversamente proporcional al volumen que ocupa; cuando el volumen disminuye, la presión aumenta y viceversa.
- **Ley de Charles.** Puesto que la energía cinética promedio de las moléculas de un gas es proporcional a la temperatura absoluta de la muestra (suposición 4), al elevar la temperatura aumenta la energía cinética promedio. Por consiguiente, las moléculas chocarán más a menudo contra las paredes del recipiente y con mayor fuerza si el gas se calienta,

aumentando entonces la presión. El volumen del gas se expandirá hasta que la presión del gas esté equilibrada por la presión externa constante (vea la figura 5.8).

- **Ley de Avogadro.** Se ha demostrado que la presión de un gas es directamente proporcional a la densidad y a la temperatura del gas. Como la masa del gas es directamente proporcional al número de moles (n) del gas, la densidad se expresa como n/V. Por tanto

Otra forma de expresar la ley de Avogadro es que a la misma presión y temperatura, volúmenes iguales de gases, sin importar si son los mismos gases o diferentes, contienen igual número de moléculas.

$$P \propto \frac{n}{V}T$$

Para dos gases, 1 y 2, escribimos

$$P_1 \propto \frac{n_1T_1}{V_1} = C\frac{n_1T_1}{V_1}$$

$$P_2 \propto \frac{n_2T_2}{V_2} = C\frac{n_2T_2}{V_2}$$

donde C es la constante de proporcionalidad. Por tanto, para dos gases sometidos a las mismas condiciones de presión, volumen y temperatura (es decir, cuando $P_1 = P_2$, $T_1 = T_2$ y $V_1 = V_2$), se cumple que $n_1 = n_2$, que es una expresión matemática de la ley de Avogadro.

- **Ley de Dalton de las presiones parciales.** Si las moléculas no se atraen o repelen entre sí (suposición 3), entonces la presión ejercida por un tipo de molécula no se afectará por la presencia de otro gas. Como consecuencia, la presión total estará dada por la suma de las presiones individuales de los gases.

Distribución de las velocidades moleculares

La teoría cinética de los gases permite investigar el movimiento molecular con mayor detalle. Suponga que tenemos muchas moléculas de gas, por ejemplo 1 mol, en un recipiente. Mientras la temperatura se mantenga constante, la energía cinética promedio y la rapidez cuadrática media permanecerán inalteradas con el paso del tiempo. Como es de esperar, el movimiento de las moléculas resulta totalmente aleatorio e impredecible. En un momento dado, ¿cuántas moléculas estarán en movimiento a una velocidad particular? Para responder a esta pregunta, Maxwell analizó el comportamiento de las moléculas de los gases a distintas temperaturas.

En la figura 5.17*a*) se muestran algunas *curvas de distribución de rapidez de Maxwell* comunes para el nitrógeno gaseoso a tres temperaturas distintas. A una temperatura dada, la curva de distribución indica el número de moléculas que se mueven a cierta rapidez. El pico de cada curva representa la *rapidez más probable*, es decir, la velocidad del mayor número de moléculas. Observe que la velocidad más probable aumenta conforme la temperatura es mayor (el pico se desplaza hacia la derecha). Además, a medida que aumenta la temperatura, la curva empieza a hacerse más plana, lo que indica que un mayor número de moléculas se están moviendo a mayor velocidad. En la figura 5.17*b*) se muestra la distribución de la velocidad de tres gases, a la misma temperatura. La diferencia en las curvas puede explicarse observando que las moléculas más ligeras se mueven más rápido, en promedio, que las más pesadas.

Es posible demostrar la distribución de velocidades moleculares con un aparato como el que se ilustra en la figura 5.18. Un haz de átomos (o moléculas) sale de un horno a una temperatura conocida y pasa a través de un pequeño orificio (para colimar el haz). Dos placas circulares que están montadas en el mismo eje de transmisión se hacen girar por medio de un motor. A la primera placa se le llama "alternador" y la segunda es el detector. El objetivo del alternador es permitir que pequeñas ráfagas de átomos (o moléculas) pasen a través de éste cada vez que la rendija queda alineada con el haz. Entre cada ráfaga, las moléculas que se mueven con mayor rapidez alcanzarán el detector antes que las más lentas. Finalmente, se de-

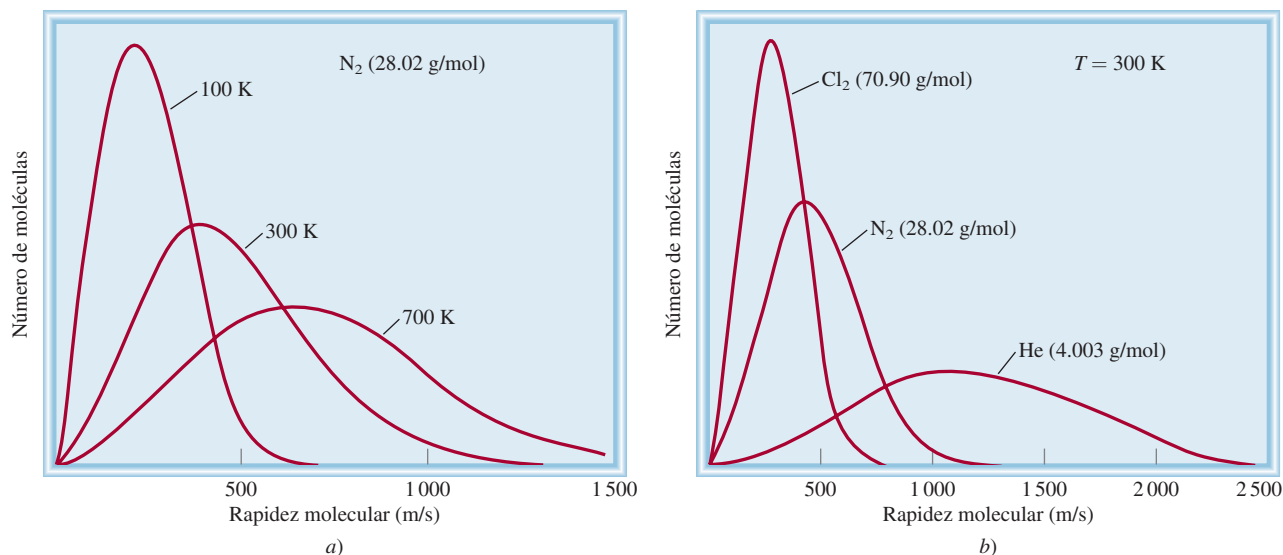



Figura 5.17 *a*) Distribución de las velocidades del nitrógeno gaseoso a tres diferentes temperaturas. A temperaturas más altas, más moléculas se mueven a mayores velocidades. *b*) Distribución de las velocidades para tres gases a 300 K. A una temperatura determinada, las moléculas más ligeras se mueven con mayor rapidez, en promedio.

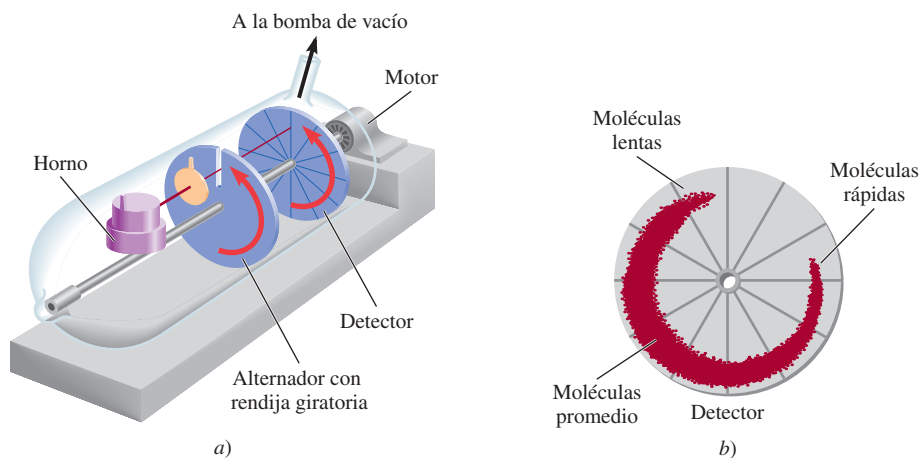
positará una capa en el detector. Como las dos placas giran a la misma rapidez, las moléculas que lleguen en la siguiente ráfaga golpearán la placa del detector casi en el mismo lugar que las moléculas de la ráfaga anterior que tenían la misma velocidad. Con el tiempo, se hará visible el depósito molecular, cuya densidad indica la distribución de las velocidades moleculares a una temperatura determinada.

Raíz de la rapidez cuadrática media

Existen métodos comparables para calcular la rapidez "promedio" de las moléculas, cuya raíz de la rapidez cuadrática media es una.

¿Qué tan rápido se mueve una molécula, en promedio, a una temperatura T dada? Una forma de estimar la velocidad molecular es mediante el cálculo de la ***raíz de la rapidez cuadrática media (rms) (u_{rms})***, que es una *velocidad molecular promedio*. Uno de los resultados de la teoría cinética de los gases es que la energía cinética total de un mol de cualquier gas es igual a $\frac{3}{2}RT$. Anteriormente, se vio que la energía cinética promedio de una molécula es $\frac{1}{2}m\overline{u^2}$, entonces podemos escribir

$$N_A(\tfrac{1}{2}m\overline{u^2}) = \tfrac{3}{2}RT$$

Figura 5.18 *a*) Aparato para estudiar la distribución de la velocidad molecular a cierta temperatura. La bomba de vacío provoca que las moléculas viajen de izquierda a derecha como se muestra. *b*) La distribución del depósito en el detector indica el intervalo de las velocidades moleculares, y la densidad del depósito es proporcional a la fracción de moléculas que se mueven a diferentes velocidades.

donde N_A es el número de Avogadro y m es la masa de una molécula sencilla. Como $N_A m = \mathcal{M}$, la ecuación anterior se puede reoganizar para obtener

$$\overline{u^2} = \frac{3RT}{\mathcal{M}}$$

Tomando la raíz cuadrada de ambos lados de la ecuación se obtiene

$$\sqrt{\overline{u^2}} = u_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{\mathcal{M}}} \tag{5.16}$$

La ecuación (5.16) muestra que la raíz de la rapidez cuadrática media de un gas aumenta con la raíz cuadrada de su temperatura (en kelvins). Como $\mathcal{M}$ aparece en el denominador, la consecuencia es que cuanto más pesado sea un gas, más lentamente se moverán sus moléculas. Si R se sustituye por el valor 8.314 J/K · mol (vea el apéndice 2) y la masa molar se convierte en kg/mol, entonces el valor de u_{rms} se obtendrá en metros por segundo (m/s). Este procedimiento se ilustra en el ejemplo 5.16.

EJEMPLO 5.16

Calcule la raíz de la rapidez cuadrática media de los átomos de helio y de las moléculas de nitrógeno en m/s a 25ºC.

Estrategia Necesitamos la ecuación (5.16) para calcular la raíz de la rapidez cuadrática media. ¿Qué unidades debemos utilizar para R y $\mathcal{M}$ de manera que u_{rms} se pueda expresar en m/s?

Solución Para calcular u_{rms}, las unidades de R deben ser 8.314 J/K · mol, y debido a que 1 J = 1 kg m^2/s^2, la masa molar debe estar en kg/mol. La masa molar del He es de 4.003 g/mol, o 4.003×10^{-3} kg/mol. De la ecuación (5.16),

$$\begin{aligned} u_{rms} &= \sqrt{\frac{3RT}{\mathcal{M}}} \\ &= \sqrt{\frac{3(8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K})}{4.003 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}}} \\ &= \sqrt{1.86 \times 10^6 \text{ J/kg}} \end{aligned}$$

Utilizando el factor de conversión, 1 J = 1 kg m^2/s^2 obtenemos

$$\begin{aligned} u_{rms} &= \sqrt{1.86 \times 10^6 \text{ kg m}^2/\text{kg} \cdot \text{s}^2} \\ &= \sqrt{1.86 \times 10^6 \text{ m}^2/\text{s}^2} \\ &= 1.36 \times 10^3 \text{ m/s} \end{aligned}$$

El procedimiento es el mismo para N_2, cuya masa molar es de 28.02 g/mol, o 2.802×10^{-2} kg/mol, y se escribe como

$$\begin{aligned} u_{rms} &= \sqrt{\frac{3(8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K})}{2.802 \times 10^{-2} \text{ kg/mol}}} \\ &= \sqrt{2.65 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{s}^2} \\ &= 515 \text{ m/s} \end{aligned}$$

(*continúa*)

Problemas similares: 5.77, 5.78.

Verificación Por su menor masa, un átomo de helio, en promedio, se mueve más rápido que una molécula de N_2. Una forma rápida de verificar las respuestas es observar que la proporción de los dos valores u_{rms} ($1.36 \times 10^3/515 \approx 2.6$) debe ser igual a la raíz cuadrada de las proporciones de las masas molares de N_2 con respecto a He, es decir, $\sqrt{28/4} \approx 2.6$.

Ejercicio de práctica Calcule la raíz de la rapidez cuadrática media del cloro molecular, en m/s a 20°C.

Júpiter: el interior de este colosal planeta está compuesto principalmente por hidrógeno.

Los cálculos del ejemplo 5.16 tienen una relación interesante con la composición de la atmósfera terrestre. La Tierra, a diferencia de Júpiter, por ejemplo, no tiene cantidades apreciables de hidrógeno o de helio en su atmósfera. ¿A qué se debe? La Tierra, un planeta más pequeño que Júpiter, tiene una atracción gravitacional más débil por estas moléculas, que son las más ligeras. Un cálculo bastante sencillo demuestra que para escapar del campo gravitacional de la Tierra, una molécula debe tener una velocidad de escape igual o mayor que 1.1×10^4 m/s. Como la rapidez promedio del helio es considerablemente mayor que la del nitrógeno molecular o el oxígeno molecular, más átomos de helio escaparán de la atmósfera de la Tierra hacia el espacio exterior. Como consecuencia, el helio sólo está presente en pequeñas cantidades (trazas) en nuestra atmósfera. Por otra parte, Júpiter, con una masa aproximadamente 320 veces mayor que la de la Tierra, retiene en su atmósfera tanto a los gases ligeros como a los pesados.

En la sección Química en acción de la página 210 se describe un fenómeno fascinante en el que están implicados gases a temperaturas extremadamente bajas.

Difusión y efusión de los gases

Ahora analizaremos dos fenómenos basados en el movimiento gaseoso.

Difusión de los gases

La difusión siempre procede de una región de una concentración mayor a una donde la concentración es menor.

La ***difusión***, es decir, la *mezcla gradual de las moléculas de un gas con moléculas de otro gas, en virtud de sus propiedades cinéticas*, constituye una demostración hacia la derecha del movimiento aleatorio de los gases. A pesar de que las velocidades moleculares son muy grandes, el proceso de difusión toma un tiempo relativamente grande para completarse. Por ejemplo, cuando en un extremo de la mesa del laboratorio se abre una botella de una disolución concentrada de amoniaco, pasa un tiempo antes de que una persona que esté en el otro extremo de la mesa pueda olerlo. La razón es que una molécula experimenta numerosas colisiones mientras se está moviendo desde un extremo al otro de la mesa, como se muestra en la figura 5.19. Por ello, la difusión de los gases siempre sucede en forma gradual, y no en forma instantánea, como parecen sugerir las velocidades moleculares. Además, puesto que la raíz de la rapidez cuadrática media de un gas ligero es mayor que la de un gas más pesado (vea el ejemplo 5.16), un gas más ligero se difundirá a través de cierto espacio más rápido que un gas más pesado. En la figura 5.20 se ilustra la difusión gaseosa.

En 1832, el químico escocés Thomas Graham[11] encontró que *bajo las mismas condiciones de temperatura y presión, las velocidades de difusión de los gases son inversamente proporcionales a las raíces cuadradas de sus masas molares*. Este precepto, conocido como la ***ley de la difusión de Graham***, se expresa matemáticamente como

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{\mathcal{M}_2}{\mathcal{M}_1}} \qquad (5.17)$$

donde r_1 y r_2 son las velocidades de difusión de los gases 1 y 2, y $\mathcal{M}_1$ y $\mathcal{M}_2$ son sus masas molares, respectivamente.

Figura 5.19 Recorrido de una sola molécula de gas. Cada cambio de dirección representa un choque contra otra molécula.

[11] Thomas Graham (1805-1869). Químico escocés. Graham realizó un trabajo importante en ósmosis y caracterizó varios ácidos fosfóricos.

Figura 5.20 Demostración de la difusión de los gases. El NH_3 gaseoso (en una botella que contiene amoniaco acuoso) se combina con HCl gaseoso (en una botella que contiene ácido clorhídrico) para formar NH_4Cl sólido. Debido a que el NH_3 es más ligero y por tanto se difunde con más rapidez, el NH_4Cl sólido aparece primero junto a la botella de HCl (a la derecha).

Efusión de los gases

Si bien la difusión es un proceso mediante el cual un gas se mezcla gradualmente con otro, la ***efusión*** es el *proceso mediante el cual un gas bajo presión se escapa de un compartimiento de un contenedor a otro atravesando por un pequeño orificio*. En la figura 5.21 se muestra la efusión de un gas hacia el vacío. Aunque la efusión difiere en naturaleza de la difusión, la rapidez de efusión de un gas tiene la misma forma que la ley de difusión de Graham [vea la ecuación (5.17)]. Un globo de hule lleno de helio se desinfla más rápido que uno lleno de aire debido a que la rapidez de efusión a través de los poros del hule es más rápida para los átomos más ligeros del helio que para las moléculas de aire. Industrialmente, la efusión de un gas se utiliza para separar los isótopos de uranio en las formas de $^{235}UF_6$ y $^{238}UF_6$ gaseosos. Al someter a los gases a muchas etapas de efusión, los científicos pueden lograr el enriquecimiento del isótopo ^{235}U, que se utilizó en la fabricación de bombas atómicas durante la Segunda Guerra Mundial.

En el ejemplo 5.17 se muestra una aplicación de la ley de Graham.

EJEMPLO 5.17

Un gas inflamable compuesto sólo por carbono e hidrógeno se efunde a través de una barrera porosa en 1.50 min. En las mismas condiciones de temperatura y presión, un volumen igual de vapor de bromo tarda 4.73 minutos en efundirse a través de la misma barrera. Calcule la masa molar del gas desconocido y sugiera qué gas podría ser.

Estrategia La tasa de difusión es el número de moléculas que atraviesan una barrera porosa en determinado momento. Cuanto más tarden en hacerlo, menor será la tasa. Por tanto, la tasa es *inversamente* proporcional al tiempo requerido para la difusión. La ecuación (5.17) se puede escribir como $r_1 / r_2 = t_2 / t_1 = \sqrt{\mathcal{M}_2/\mathcal{M}_1}$, donde t_1 y t_2 son los tiempos de efusión de los gases 1 y 2, respectivamente.

Solución A partir de la masa molar del Br_2 escribimos

$$\frac{1.50\text{ min}}{4.73\text{ min}} = \sqrt{\frac{\mathcal{M}}{159.8\text{ g/mol}}}$$

donde $\mathcal{M}$ es la masa molar del gas desconocido. Al resolver para $\mathcal{M}$ tenemos

$$\mathcal{M} = \left(\frac{1.50\text{ min}}{4.73\text{ min}}\right)^2 \times 159.8\text{ g/mol}$$
$$= 16.1\text{ g/mol}$$

(*continúa*)

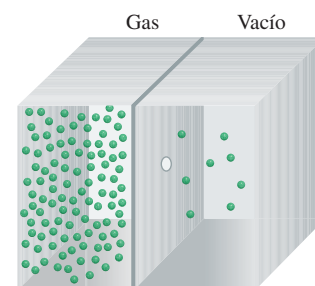



Figura 5.21 Efusión de los gases. Las moléculas de los gases se mueven desde una región de alta presión (izquierda) hasta una de baja presión a través de un pequeño orificio.

QUÍMICA *en acción*

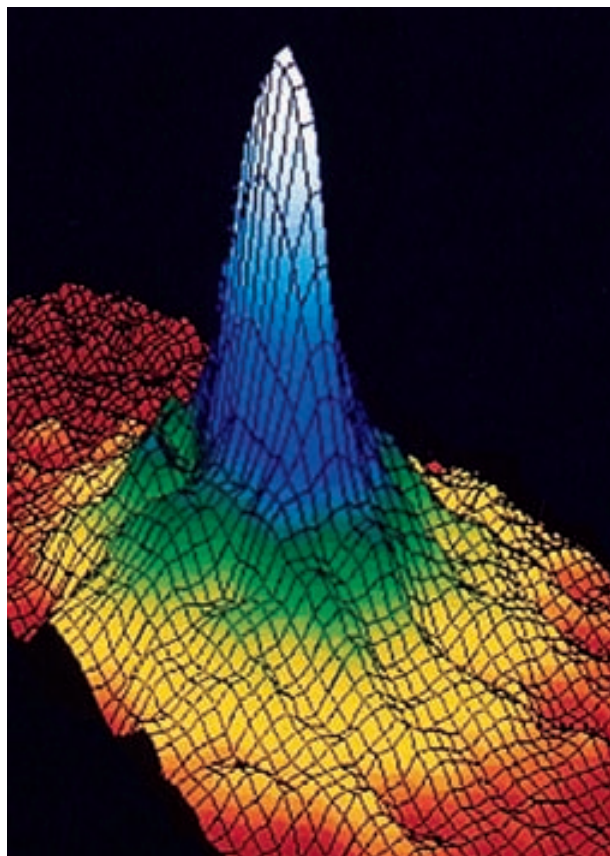
Átomos superenfriados

¿Qué le sucede a un gas cuando se enfría hasta cerca del cero absoluto? Hace más de 70 años, Albert Einstein, al abundar sobre un trabajo realizado por el físico indio Satyendra Nath Bose, predijo que a temperaturas extremadamente bajas los átomos gaseosos de ciertos elementos se "fusionarían" o "condensarían" para formar una sola entidad y una nueva forma de materia. A diferencia de los gases, líquidos y sólidos ordinarios, esta sustancia superenfriada, que se denominó *condensado de Bose-Einstein (CBE)*, no contendría átomos individuales debido a que los átomos originales se encimarían unos sobre otros, sin dejar espacio entre ellos.

La hipótesis de Einstein inspiró un esfuerzo internacional para producir el CBE. Pero, como algunas veces sucede en la ciencia, la tecnología necesaria no estaba disponible sino hasta hace muy poco tiempo, y por tanto las investigaciones fueron infructuosas. Los láser, que utilizan un proceso basado en otra de las ideas de Einstein, no se diseñaron específicamente para la investigación del CBE, pero se volvieron un instrumento crítico para la realización de este trabajo.

Finalmente, en 1995, los físicos encontraron la evidencia que desde hacía mucho tiempo estaban buscando. Un grupo en la Universidad de Colorado fue el primero en anunciar sus éxitos. Había creado un CBE mediante el enfriamiento de una muestra de átomos de rubidio (Rb) gaseoso a cerca de 1.7×10^{-7} K con la ayuda de una técnica denominada "enfriamiento por láser", proceso en el cual una luz láser se dirige a un haz de átomos, a fin de golpearlos de frente y desacelerarlos de manera drástica. Los átomos de Rb se enfriaron aún más en una "melaza óptica" que producía el cruce de seis láser. Los átomos más lentos y fríos se atraparon en un campo magnético, en tanto que los átomos con movimiento rápido, y "mayor temperatura" escapaban, con lo que se eliminaba más energía del gas. En estas circunstancias, la energía cinética de los átomos atrapados era virtualmente de cero, lo que explica la temperatura extremadamente baja del gas. En este punto los átomos de Rb formaban el condesado, tal como Einstein lo había pronosticado. A pesar de que este CBE era invisible al ojo humano (medía sólo 5×10^{-3} cm de largo), los científicos pudieron capturar su imagen en una pantalla de computadora al enfocar otro haz de láser sobre él. El láser provocó que el CBE se desintegrara después de unos 15 segundos, tiempo suficiente para registrar su existencia.

La figura muestra la distribución de rapidez de Maxwell* de los átomos de Rb a esta temperatura. Los colores indican el número de átomos con la rapidez especificada por los dos ejes horizontales. Las porciones azules y blancas representan los átomos que se han fusionado para formar el CBE.

A pocas semanas del descubrimiento por el grupo de la Universidad de Colorado, un grupo de científicos de la Universidad Rice, mediante técnicas similares, pudo producir un CBE con átomos de litio y, en 1998, fue posible que los científicos del Massachusetts Institute of Technology produjeran un CBE con átomos de hidrógeno. Desde entonces se han logrado numerosos avances para entender las propiedades del CBE en general y los experimentos se han ampliado para abarcar los sistemas moleculares. Se espera que los estudios del CBE aclaren las propiedades atómicas que aún siguen sin ser completamente comprendidas (vea el capítulo 7) y los mecanismos de superconductividad (vea el ensayo de Química en acción referente a este tema en el capítulo 11). Un beneficio adicional podría ser el desarrollo de mejores equipos láser. Otras aplicaciones dependerán del estudio adicional que se haga del mismo CBE. No obstante, el descubrimiento de una nueva forma de materia ha sido uno de los logros científicos más importantes del siglo XX.

Distribución de velocidad de Maxwell de átomos de Rb a aproximadamente 1.7×10^{-7} K. La velocidad aumenta del centro (cero) hacia afuera a lo largo de los dos ejes. El color rojo representa el número más bajo de átomos de Rb y el blanco el más alto. La rapidez promedio en la región blanca es de aproximadamente 0.5 mm/s.

---

* La distribución de la velocidad difiere de la distribución de la rapidez en que la velocidad tiene tanto magnitud como dirección. Por tanto, la velocidad tiene valores, tanto positivos como negativos, pero la rapidez puede tener sólo valores cero o positivos.

Debido a que la masa molar del carbono es de 12.01 g y la del hidrógeno es de 1.008 g, el gas desconocido es el metano (CH_4).

Problemas similares: 5.83, 5.84.

Ejercicio de práctica Le toma 192 segundos a un gas desconocido efundirse a través de una pared porosa y 84 segundos al mismo volumen de N_2 gaseoso efundirse a la misma temperatura y presión. ¿Cuál es la masa molar del gas desconocido?

Revisión de conceptos

a) Los átomos de helio en un recipiente cerrado a temperatura ambiente constantemente chocan entre sí y con las paredes del recipiente. ¿Este movimiento "perpetuo" viola la ley de la conservación de la energía?

b) El hexafluoruro de uranio (UF_6) es un gas mucho más pesado que el hidrógeno; sin embargo, a determinada temperatura, las energías cinéticas promedio de ambos gases son las mismas. Explique.

5.8 Desviación del comportamiento ideal

Las leyes de los gases y la teoría cinética molecular suponen que las moléculas en estado gaseoso no ejercen fuerza alguna entre ellas, ya sean de atracción o de repulsión. Otra suposición es que el volumen de las moléculas es pequeño, y por tanto insignificante, en comparación con el del recipiente que las contiene. Un gas que satisface estas dos condiciones se dice que exhibe un *comportamiento ideal*.

Aunque podemos suponer que los gases reales se comportan como un gas ideal, no debemos esperar que lo hagan en todas las condiciones. Por ejemplo, sin las fuerzas intermoleculares, los gases no se condensarían para formar líquidos. La pregunta importante es: ¿en qué condiciones los gases exhibirán un comportamiento no ideal?

En la figura 5.22 se muestra la relación gráfica de PV/RT contra P para tres gases reales y un gas ideal a una temperatura dada. Este gráfico aporta una prueba del comportamiento de un gas ideal. De acuerdo con la ecuación del gas ideal (para 1 mol de gas), $PV/RT = 1$, independientemente de la presión real del gas. (Cuando $n = 1$, $PV = nRT$ se convierte en $PV = RT$, o $PV/RT = 1$.) Para los gases reales, esto es válido sólo a presiones moderadamente bajas (≤ 5 atm); a medida que aumenta la presión, las desviaciones que ocurren son significativas. Las fuerzas de atracción operan entre las moléculas a longitudes relativamente cortas. A presión atmosférica, las moléculas de un gas están muy separadas y las fuerzas de atracción son insignificantes. A presiones elevadas, aumenta la densidad del gas y las moléculas ahora están más cerca unas de otras. Entonces, las fuerzas intermoleculares pueden ser muy significativas y afectar el movimiento de las moléculas, por lo que el gas no se comportará en forma ideal.

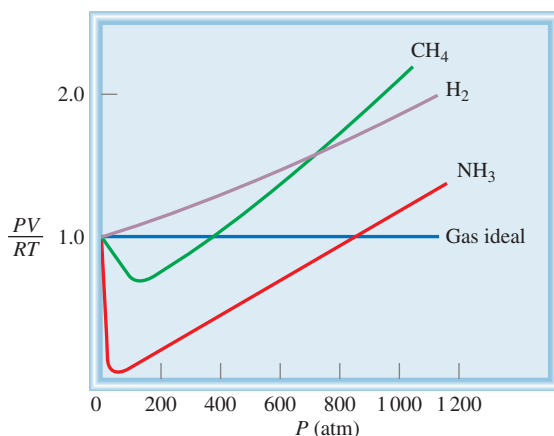



Figura 5.22 Gráfico de PV/RT contra P de 1 mol de un gas a 0ºC. Para 1 mol de un gas ideal, PV/RT es igual a 1, sin importar la presión del gas. Para los gases reales se observan algunas desviaciones del comportamiento ideal a presiones elevadas. A presiones muy bajas todos los gases muestran un comportamiento ideal, es decir, sus valores PV/RT convergen en 1 cuando P tiende a cero.

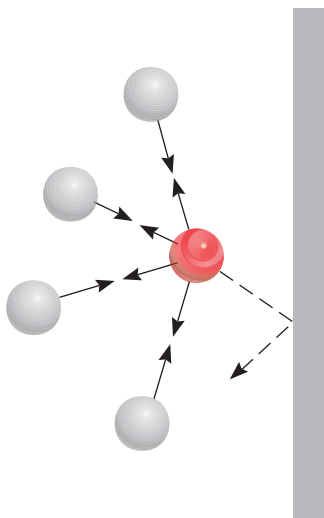



Figura 5.23 Efecto de las fuerzas intermoleculares sobre la presión ejercida por un gas. La rapidez de una molécula que es movida hacia la pared del recipiente (esfera roja) se reduce por las fuerzas de atracción ejercidas por las moléculas vecinas (esferas grises). En consecuencia, el impacto de esta molécula contra la pared del recipiente no es tan grande como hubiera sido si no existieran fuerzas intermoleculares. En general, la presión medida del gas es más baja que la presión que el gas ejercería si se comportara idealmente.

Otra manera de observar el comportamiento no ideal de los gases es disminuyendo la temperatura. Con el enfriamiento del gas disminuye la energía cinética promedio de sus moléculas, que en cierto sentido priva a éstas del impulso que necesitan para romper su atracción mutua.

Para estudiar los gases reales con mayor exactitud, necesitamos modificar la ecuación del gas ideal, tomando en cuenta las fuerzas intermoleculares y los volúmenes moleculares finitos. Este tipo de análisis lo realizó por primera vez el físico holandés J. D. van der Waals[12] en 1873. Además de ser un procedimiento matemático simple, el análisis de van der Waals proporciona una interpretación del comportamiento del gas real a nivel molecular.

Cuando una molécula particular se aproxima hacia la pared de un recipiente (figura 5.23), las atracciones intermoleculares ejercidas por las moléculas vecinas tienden a suavizar el impacto de esta molécula contra la pared. El efecto global es una menor presión del gas que la que se esperaría para un gas ideal. Van der Waals sugirió que la presión ejercida por un gas ideal, P_{ideal}, se relaciona con la presión experimental medida, P_{real}, por medio de la ecuación

$$P_{\text{ideal}} = \underbrace{P_{\text{real}}}_{\text{presión observada}} + \underbrace{\frac{an^2}{V^2}}_{\text{factor de corrección}}$$

donde a es una constante y n y V son el número de moles y el volumen del gas, respectivamente. El factor de corrección para la presión (an^2/V^2) se entiende de la siguiente manera. Las interacciones intermoleculares que dan lugar al comportamiento no ideal dependen de la frecuencia con que se acerquen dos moléculas. El número de tales "encuentros" aumenta con el cuadrado del número de moléculas por unidad de volumen (n^2/V^2), debido a que la presencia de cada una de las dos moléculas en una región determinada es proporcional a n/V. Por tanto, a es sólo una constante de proporcionalidad.

Otra corrección concierne al volumen ocupado por las moléculas del gas. En la ecuación del gas ideal, V representa el volumen del recipiente. Sin embargo, cada molécula ocupa un volumen intrínseco finito, aunque pequeño, de manera que el volumen efectivo del gas se convierte en $(V - nb)$, donde n es el número de moles del gas y b es una constante. El término nb representa el volumen ocupado por n moles del gas.

Tomando en cuenta las correcciones de presión y volumen volvemos a escribir la ecuación del gas ideal en la forma siguiente:

$$\underbrace{\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)}_{\text{presión corregida}} \underbrace{(V - nb)}_{\text{volumen corregido}} = nRT \tag{5.18}$$

Tenga presente que en la ecuación (5.18), P es la presión del gas medida experimentalmente y V es el volumen del recipiente del gas.

La ecuación (5.18), que *relaciona P, V, T y n para un gas no ideal*, se conoce como la ***ecuación de van der Waals***. Las constantes de van der Waals, a y b, se eligen para cada gas a fin de obtener la mayor congruencia posible entre la ecuación (5.18) y el comportamiento observado de un gas particular.

En la tabla 5.4 se enumeran los valores de a y b para varios gases. El valor de a indica qué tan fuerte se atraen las moléculas de un gas determinado. Podemos ver que los átomos de helio son los que tienen las atracciones más débiles, puesto que tiene el valor de a más pe-

[12] Johannes Diderck van der Waals (1837-1923). Físico holandés. Van der Waals recibió el premio Nobel de Física en 1910 por su trabajo sobre las propiedades de gases y líquidos.

queño. También existe otra correlación entre el tamaño molecular y b. Por lo general, cuanto más grande sea una molécula (o átomo), mayor será b, pero la relación entre b y el tamaño molecular (o atómico) no es tan simple.

En el ejemplo 5.18 se compara la presión calculada de un gas mediante la ecuación del gas ideal y la ecuación de van der Waals.

TABLA 5.4

Constantes de van der Waals de algunos gases comunes

Gas	a $\left(\frac{atm \cdot L^2}{mol^2}\right)$	b $\left(\frac{L}{mol}\right)$
He	0.034	0.0237
Ne	0.211	0.0171
Ar	1.34	0.0322
Kr	2.32	0.0398
Xe	4.19	0.0266
H_2	0.244	0.0266
N_2	1.39	0.0391
O_2	1.36	0.0318
Cl_2	6.49	0.0562
CO_2	3.59	0.0427
CH_4	2.25	0.0428
CCl_4	20.4	0.138
NH_3	4.17	0.0371
H_2O	5.46	0.0305

EJEMPLO 5.18

Dado que 3.50 moles de NH_3 ocupan 5.20 L a 47ºC, calcule la presión del gas (en atm) mediante: *a*) la ecuación del gas ideal y *b*) la ecuación de van der Waals.

Estrategia Para calcular la presión del NH_3 mediante la ecuación del gas ideal procedemos como en el ejemplo 5.3. ¿Qué correcciones se realizan a la presión y al volumen en la ecuación de van der Waals?

Solución *a*) Tenemos los siguientes datos:

$$V = 5.20 \text{ L}$$
$$T = (47 + 273) \text{ K} = 320 \text{ K}$$
$$n = 3.50 \text{ mol}$$
$$R = 0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol}$$

Al sustituir estos valores en la ecuación del gas ideal tenemos

$$P = \frac{nRT}{V}$$
$$= \frac{(3.50 \text{ mol})(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(320 \text{ K})}{5.20 \text{ L}}$$
$$= 17.7 \text{ atm}$$

b) Necesitamos la ecuación (5.18). Es aconsejable calcular primero los factores de corrección para la ecuación (5.18) por separado. Según la tabla 5.4, tenemos

$$a = 4.17 \text{ atm} \cdot \text{L}^2/\text{mol}^2$$
$$b = 0.0371 \text{ L/mol}$$

de manera que los factores de corrección para la presión y volumen son

$$\frac{an^2}{V^2} = \frac{(4.17 \text{ atm} \cdot \text{L}^2/\text{mol}^2)(3.50 \text{ mol})^2}{(5.20 \text{ L})^2} = 1.89 \text{ atm}$$
$$nb = (3.50 \text{ mol})(0.0371 \text{ L/mol}) = 0.130 \text{ L}$$

Por último, al sustituir los valores en la ecuación de van der Waals tenemos

$$(P + 1.89 \text{ atm})(5.20 \text{ L} - 0.130 \text{ L}) = (3.50 \text{ mol})(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(320 \text{ K})$$
$$P = 16.2 \text{ atm}$$

Verificación Según lo que ha aprendido acerca del comportamiento no ideal, ¿es razonable que la presión calculada por medio de la ecuación de van der Waals sea más pequeña que la que se obtiene con la ecuación del gas ideal? ¿Por qué?

Problema similar: 5.89.

Ejercicio de práctica Con base en los datos de la tabla 5.4 calcule la presión ejercida por 4.37 moles de cloro molecular confinados en un volumen de 2.45 L a 38ºC. Compare la presión con la calculada por medio de la ecuación del gas ideal.

Ecuaciones básicas

$P_1V_1 = P_2V_2$	(5.2)	Ley de Boyle. Para calcular cambios de presión o de volumen.
$\dfrac{V_1}{T_1} = \dfrac{V_2}{T_2}$	(5.4)	Ley de Charles. Para calcular cambios de temperatura o de volumen.
$\dfrac{P_1}{T_1} = \dfrac{P_2}{T_2}$	(5.6)	Ley de Charles. Para calcular cambios de temperatura o de presión.
$V = k_4n$	(5.7)	Ley de Avogadro. P y T constantes.
$PV = nRT$	(5.8)	Ecuación del gas ideal.
$\dfrac{P_1V_1}{n_1T_1} = \dfrac{P_2V_2}{n_2T_2}$	(5.9)	Para calcular cambios en presión, temperatura, volumen o cantidad de gas.
$\dfrac{P_1V_1}{T_1} = \dfrac{P_2V_2}{T_2}$	(5.10)	Para calcular cambios en presión, temperatura o volumen cuando n es constante.
$d = \dfrac{P\mathcal{M}}{RT}$	(5.11)	Para calcular densidad o masa molar.
$X_i = \dfrac{n_i}{n_T}$	(5.13)	Definición de fracción molar.
$P_i = X_iP_T$	(5.14)	Ley de Dalton de las presiones parciales. Para calcular presiones parciales.
$\overline{KE} = \frac{1}{2}m\overline{u^2} = CT$	(5.15)	Relacionar la energía cinética promedio de un gas con su temperatura absoluta.
$u_{rms} = \sqrt{\dfrac{3RT}{\mathcal{M}}}$	(5.16)	Para calcular la rapidez cuadrática media de las moléculas de gas.
$\dfrac{r_1}{r_2} = \sqrt{\dfrac{\mathcal{M}_2}{\mathcal{M}_1}}$	(5.17)	Ley de Graham de la difusión y efusión.
$\left(P + \dfrac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$	(5.18)	Ecuación de van der Waals. Para calcular la presión de un gas no ideal.

Resumen de conceptos

1. A 25ºC y 1 atm, varios elementos y compuestos moleculares existen en forma de gases. Los compuestos iónicos son sólidos más que gaseosos en condiciones atmosféricas.
2. Los gases ejercen presión porque sus moléculas se mueven libremente y chocan contra cualquier superficie con la que hacen contacto. Las unidades de presión de los gases incluyen milímetros de mercurio (mmHg), torr, pascales y atmósferas. Una atmósfera es igual a 760 mmHg o 760 torr.
3. Las relaciones de presión y volumen de los gases ideales están gobernadas por la ley de Boyle: el volumen es inversamente proporcional a la presión (a T y n constantes).
4. La ley de Charles y de Gay-Lussac describe las relaciones de temperatura-volumen de los gases ideales: el volumen es directamente proporcional a la temperatura (a P y n constantes).
5. El cero absoluto (–273.15ºC) es la menor temperatura teóricamente obtenible. La escala de temperatura Kelvin toma como 0 K el cero absoluto. En todos los cálculos de las leyes de los gases, la temperatura se debe expresar en kelvins.
6. La ley de Avogadro describe las relaciones de cantidad y volumen de los gases ideales: volúmenes iguales de gases contienen el mismo número de moléculas (a la misma T y P).

7. La ecuación del gas ideal, $PV = nRT$, combina las leyes de Boyle, Charles y Avogadro. Esta ecuación describe el comportamiento del gas ideal.
8. La ley de Dalton de las presiones parciales establece que, en una mezcla de gases, cada gas ejerce igual presión que si estuviera solo y ocupara el mismo volumen.
9. La teoría cinética molecular, una forma matemática de describir el comportamiento de las moléculas de los gases, se basa en las siguientes suposiciones: las moléculas de los gases están separadas por longitudes más grandes que las de sus propias dimensiones, poseen masa pero su volumen es insignificante, están en constante movimiento y con frecuencia chocan entre sí. Las moléculas no se atraen ni se repelen entre sí.
10. La curva de distribución de rapidez de Maxwell indica cuántas moléculas de un gas se mueven a las distintas velocidades a una temperatura dada. Cuando la temperatura se eleva, mayor número de moléculas se mueven a mayor rapidez.
11. En la difusión, dos gases se mezclan gradualmente entre sí. En la efusión, las moléculas del gas atraviesan un pequeño orificio cuando están sometidas a presión. Ambos procesos están regidos por la misma ley matemática, la ley de la difusión y efusión de Graham.
12. La ecuación de van der Waals es una modificación de la ecuación del gas ideal que toma en cuenta el comportamiento no ideal de los gases reales. Hace correcciones considerando que las moléculas de un gas real sí ejercen fuerzas entre ellas y que además tienen volumen. Las constantes de van der Waals se determinan experimentalmente para cada gas.

Términos básicos

Preguntas y problemas

Sustancias que existen como gases

Preguntas de repaso

5.1 Nombre cinco elementos y compuestos que existan como gases a temperatura ambiente.

5.2 Enumere las características físicas de los gases.

Presión de un gas

Preguntas de repaso

5.3 Defina la presión y dé sus unidades más comunes.

5.4 Describa cómo se usan un barómetro y un manómetro para medir la presión de un gas.

5.5 ¿Por qué el mercurio es una sustancia más adecuada que el agua para utilizarse en el barómetro?

5.6 Explique por qué la altura de la columna de mercurio en un barómetro es independiente del área de la sección transversal del tubo. ¿Seguiría funcionando el barómetro si el tubo se inclinara a un ángulo de, por ejemplo, 15º (vea la figura 5.3)?

5.7 Explique cómo se puede usar una unidad de longitud (mmHg) como unidad de presión.

5.8 ¿La presión atmosférica en una mina que está a 500 m bajo el nivel del mar será mayor o menor que una atmósfera?

5.9 ¿Qué diferencia hay entre un gas y un vapor? A 25ºC, ¿cuál de las siguientes sustancias en estado gaseoso se puede llamar apropiadamente gas y cuál deberá considerarse vapor: nitrógeno molecular (N_2), mercurio?

5.10 Si la longitud máxima a la cual se puede sacar agua de un pozo por medio de una bomba de succión es de 34 pies (10.3 m), ¿cómo es posible obtener agua y petróleo que estén a cientos de pies bajo la superficie de la Tierra?

5.11 ¿Por qué cuando la lectura de un barómetro cae en una parte del mundo debe aumentar en cualquier otro lado?

5.12 ¿Por qué los astronautas deben usar trajes protectores cuando están en la superficie de la Luna?

Problemas

5.13 Convierta 562 mmHg a atm.

5.14 La presión atmosférica en la cima del Monte McKinley es de 606 mmHg en cierto día. ¿Cuál es la presión en atm y en kPa?

Las leyes de los gases

Preguntas de repaso

5.15 Enuncie las siguientes leyes de los gases en forma escrita y también con ecuaciones: leyes de Boyle, Charles y Avogadro. Indique, en cada caso, las condiciones en las que se aplica cada ley y exprese las unidades para cada término en la ecuación.

5.16 Explique por qué se expande un globo de helio cuando se eleva en el aire. Suponga que la temperatura permanece constante.

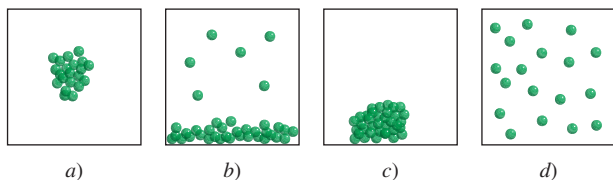
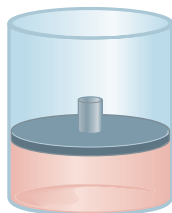
Problemas

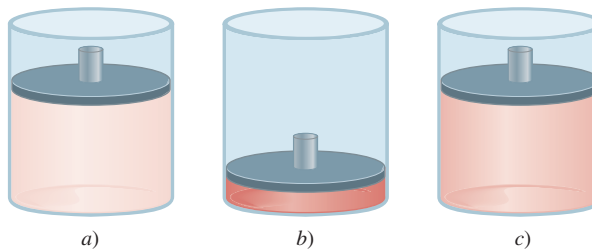
5.17 Una muestra gaseosa de una sustancia se enfría a presión constante. ¿Cuál de los siguientes diagramas representa mejor la situación si la temperatura final es *a*) superior al punto de ebullición de la sustancia y *b*) inferior al punto de ebullición pero por encima del punto de congelación de la sustancia?

a)

b)

c)

d)

5.18 Considere la siguiente muestra gaseosa en un cilindro al que se le ha adaptado un pistón móvil. En un principio hay *n* moles de gas a temperatura *T*, presión *P* y volumen *V*.

Elija el cilindro que represente correctamente el gas después de cada uno de los siguientes cambios. 1) La presión sobre el pistón se triplica a *n* y *T* constantes. 2) La temperatura se duplica a *n* y *P* constantes. 3) Se agregan *n* moles de otro gas a *T* y *P* constantes. 4) *T* se reduce a la mitad y la presión sobre el pistón se reduce a la cuarta parte de su valor original.

a) *b*) *c*)

5.19 Un gas que ocupa un volumen de 725 mL a una presión de 0.970 atm se deja expandir a temperatura constante hasta alcanzar una presión de 0.541 atm. ¿Cuál es su volumen final?

5.20 Una muestra de amoniaco gaseoso ejerce una presión de 5.3 atm a 46ºC. ¿Cuál es la presión cuando el volumen del gas se reduce a una décima parte (0.10) de su valor inicial a la misma temperatura?

5.21 El volumen de un gas es de 5.80 L, medido a 1.00 atm ¿Cuál es la presión del gas en mmHg si el volumen cambia a 9.65 L? (La temperatura permanece constante.)

5.22 Una muestra de aire ocupa un volumen de 3.8 L cuando la presión es de 1.2 atm. *a*) ¿Qué volumen ocuparía a 6.6 atm? *b*) ¿Cuál es la presión requerida para comprimirlo a 0.075 L? (La temperatura se mantiene constante.)

5.23 Un volumen de 36.4 L de metano gaseoso se calienta de 25 a 88ºC a presión constante. ¿Cuál es el volumen final del gas?

5.24 En condiciones de presión constante, una muestra de hidrógeno gaseoso con un volumen inicial de 9.6 L a 88ºC se enfría hasta que su volumen final es de 3.4 L. ¿Cuál es su temperatura final?

5.25 El amoniaco se quema en oxígeno gaseoso formando óxido nítrico (NO) y vapor de agua. ¿Cuántos volúmenes de NO se obtienen de un volumen de amoniaco a la misma temperatura y presión?

5.26 El cloro y el flúor moleculares se combinan para formar un producto gaseoso. En las mismas condiciones de presión y temperatura se encuentra que un volumen de Cl_2 reacciona con tres volúmenes de F_2 para obtener dos volúmenes del producto. ¿Cuál es la fórmula del producto?

La ecuación del gas ideal

Preguntas de repaso

5.27 Enumere las características de un gas ideal. Escriba la ecuación del gas ideal y enúnciela en forma verbal. Exprese las unidades para cada término en la ecuación.

5.28 Utilice la ecuación (5.9) para derivar todas las leyes de los gases.

5.29 ¿Cuáles son los valores de temperatura y presión estándares (TPE)? ¿Cuál es el significado de TPE con respecto al volumen de 1 mol de un gas ideal?

5.30 ¿Por qué la densidad de un gas es mucho menor que la de un líquido o un sólido en condiciones atmosféricas? ¿Qué unidades se usan normalmente para expresar la densidad de los gases?

Problemas

5.31 Una muestra de nitrógeno gaseoso contenido en un recipiente con un volumen de 2.3 L a una temperatura de 32ºC, ejerce una presión de 4.7 atm. Calcule el número de moles presentes en el gas.

5.32 Dado que 6.9 moles del gas monóxido de carbono están presentes en un recipiente con un volumen de 30.4 L, ¿cuál es la presión del gas (en atm) si la temperatura es de 62ºC?

5.33 ¿Qué volumen ocuparán 5.6 moles de hexafluoruro de azufre (SF_6) gaseoso si la temperatura y presión del gas son de 128ºC y 9.4 atm?

5.34 Cierta cantidad de un gas está contenido en un recipiente de vidrio a 25ºC y a una presión de 0.800 atm. Suponga que el recipiente soporta una presión máxima de 2.00 atm. ¿Cuánto se puede elevar la temperatura del gas sin que se rompa el recipiente?

5.35 Un globo lleno de gas que tiene un volumen de 2.50 L a 1.2 atm y 25ºC se eleva en la estratosfera (unos 30 km sobre la superficie de la Tierra), donde la temperatura y la presión son de –23ºC y 3.00×10^{-3} atm, respectivamente. Calcule el volumen final del globo.

5.36 La temperatura de 2.5 L de un gas, inicialmente a TPE, se eleva a 250ºC a volumen constante. Calcule la presión final del gas en atm.

5.37 La presión de 6.0 L de un gas ideal en un recipiente flexible se reduce a un tercio de su presión original, y su temperatura absoluta disminuye a la mitad. ¿Cuál es el volumen final del gas?

5.38 Un gas liberado durante la fermentación de glucosa (en la manufactura de vino) tiene un volumen de 0.78 L a 20.1ºC y 1.00 atm. ¿Cuál es el volumen del gas a la temperatura de fermentación de 36.5ºC y 1.00 atm de presión?

5.39 Un gas ideal originalmente a 0.85 atm y 66°C se expande hasta que su volumen final, presión y temperatura son de 94 mL, 0.60 atm y 45ºC, respectivamente. ¿Cuál era su volumen inicial?

5.40 Calcule el volumen (en litros) de 88.4 g de CO_2 a TPE.

5.41 Un gas a 772 mmHg y 35.0ºC ocupa un volumen de 6.85 L. Calcule su volumen a TPE.

5.42 El hielo seco es dióxido de carbono sólido. Una muestra de 0.050 g de hielo seco se coloca en un recipiente vacío que tiene un volumen de 4.6 L a 30ºC. Calcule la presión interior del recipiente después de que todo el hielo seco se ha convertido en CO_2 gaseoso.

5.43 A TPE, 0.280 L de un gas pesa 0.400 g. Calcule la masa molar del gas.

5.44 A 741 torr y 44ºC, 7.10 g de un gas ocupan un volumen de 5.40 L. ¿Cuál es la masa molar del gas?

5.45 Las moléculas de ozono en la estratosfera absorben una buena parte de la radiación solar nociva. La temperatura y presión típicas del ozono en la estratosfera son de 250 K y 1.0×10^{-3} atm, respectivamente. ¿Cuántas moléculas de ozono están presentes en 1.0 L de aire en estas condiciones?

5.46 Suponiendo que el aire contiene 78% de N_2, 21% de O_2 y 1% de Ar, todos en volumen, ¿cuántas moléculas de cada tipo de gas están presentes en 1.0 L de aire a TPE?

5.47 Un recipiente de 2.10 L contiene 4.65 g de un gas a 1.00 atm y 27.0ºC. *a*) Calcule la densidad del gas en gramos por litro. *b*) ¿Cuál es la masa molar del gas?

5.48 Calcule la densidad del bromuro de hidrógeno (HBr) gaseoso en gramos por litro a 733 mmHg y 46ºC.

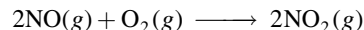
5.49 Cierto anestésico contiene 64.9% de C, 13.5% de H y 21.6% de O en masa. A 120ºC y 750 mmHg, 1.00 L del compuesto gaseoso pesa 2.30 g. ¿Cuál es la fórmula molecular del compuesto?

5.50 Un compuesto tiene la fórmula empírica SF_4. A 20ºC, 0.100 g del compuesto gaseoso ocupan un volumen de 22.1 mL y ejercen una presión de 1.02 atm. ¿Cuál es la fórmula molecular del gas?

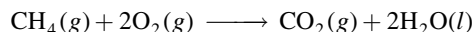
Estequiometría de los gases

Problemas

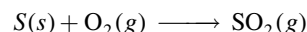
5.51 Considere la formación de dióxido de nitrógeno a partir de óxido nítrico y oxígeno

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

Si 9.0 L de NO reaccionan con un exceso de O_2 a TPE, ¿cuál es el volumen en litros de NO_2 producido?

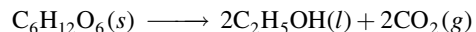
5.52 El metano, principal componente del gas natural, se utiliza para calentar y cocinar. El proceso de combustión es

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$$

Si 15.0 moles de CH_4 reaccionan, ¿cuál es el volumen producido de CO_2 (en litros) a 23.0ºC y 0.985 atm?

5.53 Cuando el carbón se quema, el azufre presente en él se convierte en dióxido de azufre (SO_2), responsable del fenómeno de lluvia ácida.

$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$$

Si 2.54 kg de S reaccionan con oxígeno, calcule el volumen de SO_2 gaseoso (en mL) formado a 30.5ºC y 1.12 atm.

5.54 En la fermentación del alcohol, la levadura convierte la glucosa en etanol y dióxido de carbono:

$$C_6H_{12}O_6(s) \longrightarrow 2C_2H_5OH(l) + 2CO_2(g)$$

Si reaccionan 5.97 g de glucosa y se recolectan 1.44 L de CO_2 gaseoso, a 293 K y 0.984 atm, ¿cuál es el rendimiento porcentual de la reacción?

5.55 Un compuesto de P y F se analizó de la siguiente manera: Se calentaron 0.2324 g del compuesto en un recipiente de 378 cm^3 transformándolo todo en gas, el cual tuvo una presión de 97.3 mmHg a 77°C. En seguida, el gas se mezcló con una disolución de cloruro de calcio y todo el F se transformó en 0.2631 g de CaF_2. Determine la fórmula molecular del compuesto.

5.56 Una cantidad de 0.225 g de un metal M (masa molar = 27.0 g/mol) liberó 0.303 L de hidrógeno molecular (medido a 17ºC y 741 mmHg) al reaccionar con un exceso de ácido clorhídrico. Deduzca a partir de estos datos la ecuación correspondiente y escriba las fórmulas del óxido y del sulfato de M.

5.57 ¿Qué masa de NH_4Cl sólido se formó cuando se mezclaron 73.0 g de NH_3 con una masa igual de HCl? ¿Cuál es el volumen del gas remanente, medido a 14.0ºC y 752 mmHg? ¿De qué gas se trata?

5.58 Al disolver 3.00 g de una muestra impura de carbonato de calcio en ácido clorhídrico se formaron 0.656 L de dióxido de carbono (medido a 20.0ºC y 792 mmHg). Calcule el porcentaje en masa del carbonato de calcio en la muestra. Plantee las suposiciones.

5.59 Calcule la masa en gramos de cloruro de hidrógeno que se forma cuando 5.6 L de hidrógeno molecular, medido a TPE, reacciona con un exceso de cloro molecular gaseoso.

5.60 El etanol (C_2H_5OH) se quema en el aire:

$$C_2H_5OH(l) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(l)$$

Haga el balanceo de la ecuación y determine el volumen de aire en litros a 35.0ºC y 790 mmHg que se requieren para quemar 227 g de etanol. Suponga que el aire contiene 21.0% de O_2 en volumen.

Ley de Dalton de las presiones parciales

Preguntas de repaso

5.61 Enuncie la ley de Dalton de las presiones parciales y explique qué es la fracción molar. ¿La fracción molar tiene unidades?

5.62 Una muestra de aire sólo contiene nitrógeno y oxígeno gaseosos, cuyas presiones parciales son de 0.80 atm y 0.20 atm, respectivamente. Calcule la presión total y las fracciones molares de los gases.

Problemas

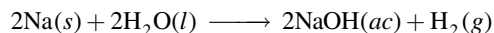
5.63 Una mezcla de gases contiene 0.31 moles de CH_4, 0.25 moles de C_2H_6 y 0.29 moles de C_3H_8. La presión total es de 1.50 atm. Calcule las presiones parciales de los gases.

5.64 Un matraz de 2.5 L a 15ºC contiene una mezcla de N_2, He y Ne a presiones parciales de 0.32 atm para N_2, 0.15 atm para He y 0.42 atm para Ne. *a*) Calcule la presión total de la mezcla. *b*) Calcule el volumen en litros a TPE que ocuparán el He y el Ne si el N_2 se elimina selectivamente.

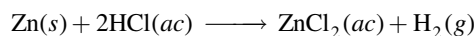
5.65 El aire seco cerca del nivel del mar tiene la siguiente composición en volumen: N_2, 78.08%; O_2, 20.94%; Ar, 0.93%; CO_2, 0.05%. La presión atmosférica es de 1.00 atm. Calcule: *a*) la presión parcial de cada gas en atm y *b*) la concentración de cada gas en moles por litro a 0°C. (*Sugerencia:* Como el volumen es proporcional al número de moles presentes, las fracciones molares de los gases se pueden expresar como relaciones de volúmenes a la misma temperatura y presión.)

5.66 Una mezcla de helio y neón gaseosos se recolectó sobre agua a 28.0ºC y 745 mmHg. Si la presión parcial del helio es de 368 mmHg, ¿cuál es la presión parcial del neón? (La presión de vapor de agua a 28ºC = 28.3 mmHg.)

5.67 Un trozo de sodio metálico reacciona completamente con agua del modo siguiente:

$$2Na(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2NaOH(ac) + H_2(g)$$

El hidrógeno gaseoso generado se recoge sobre agua a 25.0ºC. El volumen del gas es de 246 mL medido a 1.00 atm. Calcule el número de gramos de sodio consumidos en la reacción (la presión de vapor de agua a 25°C = 0.0313 atm).

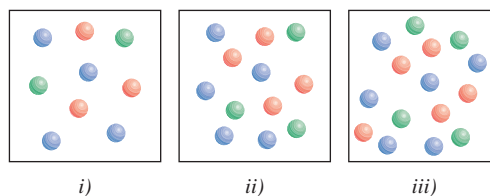
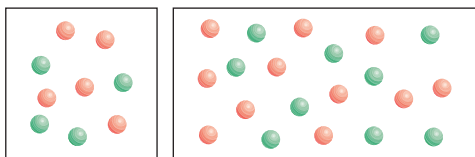
5.68 Una muestra de zinc metálico reacciona completamente con un exceso de ácido clorhídrico:

$$Zn(s) + 2HCl(ac) \longrightarrow ZnCl_2(ac) + H_2(g)$$

El hidrógeno gaseoso generado se recoge sobre agua a 25.0ºC por medio de un dispositivo semejante al que se muestra en la figura 5.15. El volumen del gas es de 7.80 L y la presión es de 0.980 atm. Calcule la cantidad de zinc metálico (en gramos) consumido en la reacción (presión de vapor de agua a 25ºC = 23.8 mmHg).

5.69 El helio se mezcla con oxígeno gaseoso para bucear a grandes profundidades en el mar. Calcule el porcentaje en volumen de oxígeno gaseoso en la mezcla si un buzo tiene que sumergirse a una profundidad en la que la presión total es de 4.2 atm. La presión parcial del oxígeno se mantiene a 0.20 atm a esta profundidad.

5.70 Una muestra de amoniaco gaseoso (NH_3) se descompone completamente en nitrógeno e hidrógeno gaseosos sobre lecho de hierro caliente. Si la presión total es de 866 mmHg calcule las presiones parciales de N_2 y H_2.

5.71 Considere los tres recipientes de gases que se muestran a continuación. Todos ellos tienen el mismo volumen y están a la misma temperatura. *a*) ¿Qué recipiente tiene la menor fracción molar del gas A (esfera azul)? *b*) ¿Qué recipiente tiene la máxima presión parcial del gas B (esfera verde)?

i) *ii*) *iii*)

5.72 El volumen del recuadro derecho es el doble que el del izquierdo. Ambos contienen átomos de helio (rojos) y moléculas de hidrógeno (verdes) a la misma temperatura. *a*) ¿Qué recuadro tiene una presión total mayor? *b*) ¿Qué recuadro tiene una presión parcial de helio menor?

Teoría cinética molecular de los gases

Preguntas de repaso

5.73 ¿Cuáles son los supuestos básicos de la teoría cinética molecular de los gases? ¿Cómo explica esta teoría la ley de Boyle, la ley de Charles, la ley de Avogadro y la ley de Dalton de las presiones parciales?

5.74 ¿Qué expresa la curva de distribución de rapidez de Maxwell? ¿Tal teoría funcionaría para una muestra de 200 moléculas? Explique.

5.75 ¿Cuál de los siguientes enunciados es correcto? *a*) El calor se produce por el choque entre las moléculas de los gases. *b*) Cuando un gas se calienta, las moléculas chocan entre sí con más frecuencia.

5.76 ¿Cuál es la diferencia entre difusión y efusión de un gas? Enuncie la ley de Graham y defina los términos en la ecuación (5.17).

Problemas

5.77 Compare los valores de las raíces de la rapidez cuadrática media del O_2 y del UF_6 a 65ºC.

5.78 La temperatura en la estratosfera es de –23ºC. Calcule las raíces de la rapidez cuadrática media de las moléculas de N_2, O_2 y O_3 en esta región.

5.79 La longitud promedio que recorre una molécula entre colisiones sucesivas se conoce como la *trayectoria libre promedio*. Para una cantidad dada de un gas, ¿en qué forma depende la trayectoria libre promedio de: *a*) la densidad, *b*) la temperatura a volumen constante, *c*) la presión a temperatura constante, *d*) el volumen a temperatura constante y *e*) el tamaño de los átomos?

5.80 A cierta temperatura, las velocidades de seis moléculas gaseosas en un recipiente son de 2.0 m/s, 2.2 m/s, 2.6 m/s, 2.7 m/s, 3.3 m/s y 3.5 m/s. Calcule la raíz de la rapidez cuadrática media y la rapidez promedio de las moléculas. Estos dos valores promedio están muy cercanos, pero el valor de la raíz de la rapidez cuadrática media siempre es mayor. ¿Por qué?

5.81 Con base en su conocimiento de la teoría cinética de los gases, derive la ley de Graham [ecuación (5.17)].

5.82 El isótopo ^{235}U experimenta una fisión cuando se le bombardea con neutrones. No obstante, su abundancia natural es de sólo 0.72%. Para separarlo del isótopo más abundante ^{238}U, primero se convierte el uranio en UF_6, el cual se vaporiza fácilmente a una temperatura por encima de la ambiente. La mezcla de $^{235}UF_6$ y $^{238}UF_6$ gaseosos se somete a muchas etapas de efusión. Calcule el factor de separación, es decir, el enriquecimiento de ^{235}U en relación con ^{238}U después de una etapa de efusión.

5.83 Un gas que se libera de la fermentación de la glucosa se efundirá a través de una barrera porosa en 15.0 min. Bajo las mismas condiciones de temperatura y presión, le toma 12.0 min a un volumen igual de N_2 efundirse a través de la misma barrera. Calcule la masa molar del gas y sugiera qué gas podría ser.

5.84 El níquel forma un compuesto gaseoso de fórmula $Ni(CO)_x$. ¿Cuál es el valor de x dado el hecho de que en las mismas condiciones de temperatura y presión, el metano (CH_4) se efunde 3.3 veces más rápido que el compuesto?

Desviación del comportamiento ideal

Preguntas de repaso

5.85 Mencione dos evidencias que muestren que los gases no se comportan en forma ideal en todas las condiciones.

5.86 ¿En cuáles de las siguientes condiciones se esperaría que un gas se comportara en forma casi ideal? *a*) Temperatura elevada y presión baja, *b*) temperatura y presión elevadas, *c*) baja temperatura y presión elevada, *d*) temperatura y presión bajas.

5.87 Escriba la ecuación de van der Waals para un gas real. Explique los términos que corrigen la presión y el volumen.

5.88 *a*) Un gas real se introduce en un matraz de volumen V. El volumen corregido del gas ¿es mayor o menor que V? *b*) El amoniaco tiene un valor de a mayor que el del neón (vea la tabla 5.4). ¿Qué concluye acerca de la fuerza relativa de las fuerzas de atracción entre las moléculas de amoniaco y entre los átomos de neón?

Problemas

5.89 Con la utilización de los datos de la tabla 5.4 calcule la presión ejercida por 2.50 moles de CO_2 confinados en un volumen de 5.00 L a 450 K. Compare la presión con la que predice la ecuación del gas ideal.

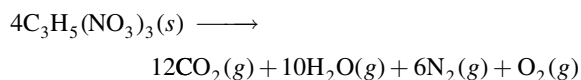
5.90 A 27ºC, 10.0 moles de un gas contenido en un recipiente de 1.50 L ejercen una presión de 130 atm, ¿es éste un gas ideal?

Problemas adicionales

5.91 Discuta los siguientes fenómenos en términos de las leyes de los gases: *a*) el aumento en la presión de la llanta de un automóvil en un día caluroso, *b*) la "explosión" de una bolsa de papel inflada, *c*) la expansión de un globo climático al elevarse en el aire, *d*) el fuerte sonido que hace un foco al romperse.

5.92 En las mismas condiciones de temperatura y presión, ¿cuál de los siguientes gases se comportará más idealmente: Ne, N_2 o CH_4? Explique.

5.93 La nitroglicerina, un compuesto explosivo, se descompone de acuerdo con la ecuación

$$4C_3H_5(NO_3)_3(s) \longrightarrow 12CO_2(g) + 10H_2O(g) + 6N_2(g) + O_2(g)$$

Calcule el volumen total de los gases recolectados a 1.2 atm y 25ºC a partir de 2.6×10^2 g de nitroglicerina. ¿Cuáles son las presiones parciales de los gases en estas condiciones?

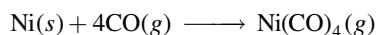
5.94 La fórmula empírica de un compuesto es CH. A 200ºC, 0.145 g de este compuesto ocupan un volumen de 97.2 mL a una presión de 0.74 atm. ¿Cuál es la fórmula molecular del compuesto?

5.95 Cuando se calienta el nitrito de amonio (NH_4NO_2), éste se descompone para formar nitrógeno gaseoso. Esta propiedad se utiliza para inflar algunas pelotas de tenis. *a*) Escriba una ecuación balanceada para la reacción. *b*) Calcule la cantidad (en gramos) de NH_4NO_2 necesaria para inflar una pelota de tenis a un volumen de 86.2 mL a 1.20 atm y 22ºC.

5.96 El porcentaje en masa de bicarbonato (HCO_3^-) en una tableta de Alka-Seltzer es de 32.5%. Calcule el volumen (en mL) de CO_2 generado a 37°C y 1.00 atm cuando una persona ingiere una tableta de 3.29 g. (*Sugerencia:* La reacción ocurre entre el HCO_3^- y el HCl del estómago.)

5.97 El punto de ebullición del nitrógeno líquido es de –196°C. Con sólo esta información, ¿cree que el nitrógeno es un gas ideal?

5.98 En el proceso metalúrgico de refinamiento de níquel, el metal primero se combina con monóxido de carbono para formar tetracarbonilo níquel, el cual es un gas a 43ºC:

$$Ni(s) + 4CO(g) \longrightarrow Ni(CO)_4(g)$$

Esta reacción separa el níquel de otras impurezas sólidas. *a*) A partir de 86.4 g de Ni, calcule la presión de $Ni(CO)_4$ en un recipiente con un volumen de 4.00 L. (Suponga que la reacción anterior es completa.) *b*) A temperaturas por arriba de 43ºC, la presión del gas aumenta mucho más rápido que lo que predice la ecuación del gas ideal. Explique.

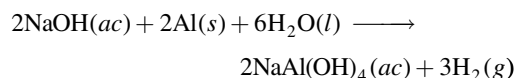
5.99 La presión parcial del dióxido de carbono varía con las estaciones. ¿Esperaría que la presión parcial en el hemisferio norte fuera mayor en el verano o en el invierno? Explique.

5.100 Una persona adulta sana exhala alrededor de 5.0×10^2 mL de una mezcla gaseosa en cada respiración. Calcule el número de moléculas presentes en este volumen a 37ºC y 1.1 atm. Enumere los componentes principales de esta mezcla gaseosa.

5.101 Al bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$) se le llama polvo para hornear, ya que cuando se calienta libera dióxido de carbono gaseoso, el responsable de que se inflen las galletas, las donas y el pan. *a*) Calcule el volumen (en litros) de CO_2 producido al calentar 5.0 g de $NaHCO_3$ a 180ºC y 1.3 atm. *b*) El bicarbonato de amonio (NH_4HCO_3) también se ha utilizado para el mismo fin. Sugiera una ventaja y desventaja al usar NH_4HCO_3 en lugar de $NaHCO_3$ para hornear.

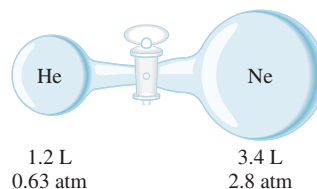
5.102 Un barómetro que tiene un área de sección transversal de 1.00 cm^2, a nivel del mar mide una presión de 76.0 cm de mercurio. La presión ejercida por esta columna de mercurio es igual a la que ejerce todo el aire en 1 cm^2 de la superficie de la Tierra. Si la densidad del mercurio es de 13.6 g/mL y el radio promedio de la Tierra es de 6 371 km, calcule la masa total de la atmósfera de la Tierra en kilogramos. (*Sugerencia:* El área superficial de una esfera es $4\pi r^2$, donde r es el radio de la esfera.)

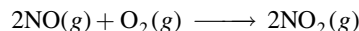
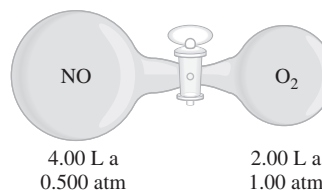
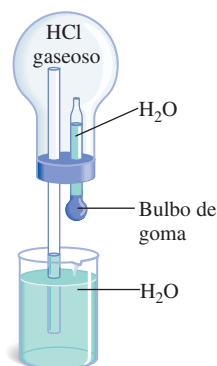
5.103 Algunos productos comerciales que se usan para destapar cañerías contienen una mezcla de hidróxido de sodio y polvo de aluminio. Cuando la mezcla se vierte en un drenaje tapado, ocurre la siguiente reacción

$$2NaOH(ac) + 2Al(s) + 6H_2O(l) \longrightarrow 2NaAl(OH)_4(ac) + 3H_2(g)$$

El calor generado en esta reacción ayuda a derretir los sólidos, como la grasa, que obstruyen la cañería, y el hidrógeno gaseoso liberado remueve los sólidos que tapan el drenaje. Calcule el volumen de H_2 formado a 23ºC y 1.00 atm si 3.12 g de Al se tratan con un exceso de NaOH.

5.104 El volumen de una muestra de HCl gaseoso puro fue de 189 mL a 25ºC y 108 mmHg. Se disolvió completamente en unos 60 mL de agua y se valoró con una disolución de NaOH. Se requirieron 15.7 mL de esta disolución para neutralizar el HCl. Calcule la molaridad de la disolución de NaOH.

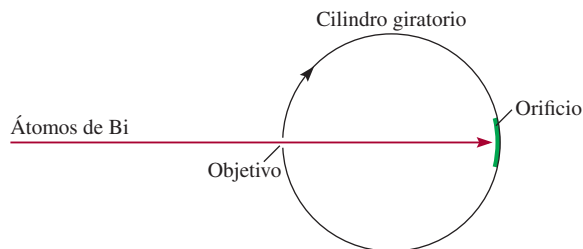
5.105 El propano (C_3H_8) se quema en oxígeno para producir dióxido de carbono gaseoso y vapor de agua. *a*) Escriba la ecuación balanceada de la reacción. *b*) Calcule el número de litros de dióxido de carbono medidos a TPE que se formarían a partir de 7.45 g de propano.

5.106 Considere el siguiente aparato. Calcule las presiones parciales de helio y de neón después de abrir la válvula. La temperatura permanece constante a 16ºC.

5.107 El óxido nítrico (NO) reacciona con el oxígeno molecular como sigue:

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

En un principio, el NO y el O_2 están separados como se muestra a continuación. Cuando se abre la válvula, la reacción ocurre rápida y completamente. Determine qué gases permanecen al final y calcule sus presiones parciales. Suponga que la temperatura permanece constante a 25ºC.

5.108 Considere el aparato que se muestra a continuación. Cuando una pequeña cantidad de agua se introduce en el matraz oprimiendo el bulbo del gotero, el agua sube rápidamente por el tubo de vidrio. Explique esta observación. (*Sugerencia:* El cloruro de hidrógeno gaseoso es soluble en agua.)

5.109 Describa cómo mediría, por medios físicos o químicos, las presiones parciales de una mezcla de gases de la siguiente composición: *a*) CO_2 y H_2, *b*) He y N_2.

5.110 Cierto hidrato tiene la fórmula $MgSO_4 \cdot xH_2O$. Se calienta en un horno una cantidad de 54.2 g del compuesto con el fin de secarlo. Calcule x si el vapor generado ejerce una presión de 24.8 atm en un recipiente de 2.00 L a 120ºC.

5.111 Una mezcla de Na_2CO_3 y $MgCO_3$ con una masa de 7.63 g se trata con un exceso de ácido clorhídrico. El CO_2 gaseoso que se genera ocupa un volumen de 1.67 La 1.24 atm y 26ºC. A partir de estos datos calcule la composición porcentual en masa de Na_2CO_3 en la mezcla.

5.112 El siguiente aparato se utiliza para medir la rapidez atómica y molecular. Suponga que un haz de átomos de un metal se dirige hacia un cilindro rotatorio al vacío. Un pequeño orificio en el cilindro permite que los átomos hagan colisión en el área blanco. Como el cilindro está girando, los átomos que viajan a distintas velocidades chocarán en diferentes posiciones del blanco. Con el tiempo se depositará una capa del metal en el área blanco, y la variación en su espesor corresponderá a la distribución de rapidez de Maxwell. En un experimento se encontró que a 850ºC, algunos átomos de bismuto (Bi) chocaron en el blanco en un punto situado a 2.80 cm de la mancha opuesta a la abertura. El diámetro del cilindro es de 15.0 cm y gira a 130 revoluciones por segundo. *a*) Calcule la rapidez (m/s) a la cual se mueve el blanco. (*Sugerencia:* La circunferencia de un círculo está dada por $2\pi r$, donde r es el radio.) *b*) Calcule el tiempo (en segundos) que toma al blanco viajar 2.80 cm. *c*) Determine la rapidez de los átomos de Bi. Compare los resultados del inciso *c*) con los obtenidos para la u_{rms} del Bi a 850ºC. Explique la diferencia.

5.113 Si 10.00 g de agua se introducen en un matraz vacío con un volumen de 2.500 L a 65ºC, calcule la masa de agua evaporada. (*Sugerencia:* Suponga que el volumen del agua líquida remanente es insignificante; la presión del vapor de agua a 65ºC es de 187.5 mmHg.)

5.114 El oxígeno comprimido se vende en el comercio en cilindros metálicos. Si un cilindro de 120 L se llena con oxígeno a una presión de 132 atm a 22ºC, ¿cuál es la masa (en gramos) de O_2 presente? ¿Cuántos litros de este gas a 1.00 atm y 22ºC produciría el cilindro? (Suponga un comportamiento ideal del gas.)

5.115 Cuando se cuecen huevos duros, a veces se rompe el cascarón debido a su rápida expansión térmica a temperaturas elevadas. Sugiera otra causa.

5.116 Se sabe que el etileno gaseoso (C_2H_4) que despiden las frutas es el responsable de que maduren. Con esta información, explique por qué una penca de plátanos madura más rápido en una bolsa de papel cerrada que en un frutero.

5.117 Anualmente se utilizan alrededor de 8.0×10^6 toneladas de urea [$(NH_2)_2CO$] como fertilizante. La urea se prepara a partir de dióxido de carbono y amoniaco (los productos son urea y vapor de agua), a 200°C en condiciones de presión elevada. Calcule el volumen necesario de amoniaco (en litros) medido a 150 atm para preparar 1.0 toneladas de urea.

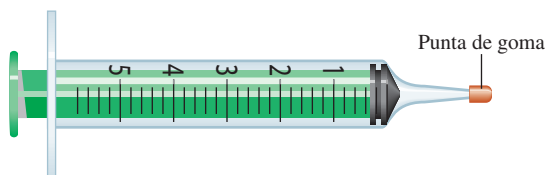
5.118 Algunos bolígrafos tienen un pequeño orificio en el cuerpo de la pluma. ¿Para qué sirve?

5.119 Las leyes de los gases son de vital importancia para los buzos. La presión ejercida por 33 pies de agua del mar equivale a 1 atm de presión. *a*) Un buzo asciende rápidamente a la superficie del agua de una profundidad de 36 pies sin sacar el aire de sus pulmones. ¿En qué factor aumentará el volumen de sus pulmones durante el ascenso? Suponga que la temperatura es constante. *b*) La presión parcial de oxígeno en el aire es de 0.20 atm aproximadamente. (El aire tiene 20% de oxígeno en volumen.) En el buceo profundo, la composición del aire que respira el buzo debe cambiarse para mantener esta presión parcial. ¿Cuál debe ser el contenido de oxígeno (en porcentaje por volumen) cuando la presión total ejercida sobre el buzo es de 4.0 atm? (A temperatura y presión constantes, el volumen de un gas es directamente proporcional al número de moles de los gases.) (*Sugerencia:* Vea Química en acción de la página 202.)

5.120 El óxido nitroso (N_2O) se puede obtener por la descomposición térmica del nitrato de amonio (NH_4NO_3). *a*) Escriba una ecuación balanceada de la reacción. *b*) En cierto experimento, un estudiante obtiene 0.340 L de gas a 718 mmHg y 24ºC. Si el gas pesa 0.580 g, calcule el valor de la constante de los gases.

5.121 Se etiquetan dos recipientes A y B. El recipiente A contiene gas NH_3 a 70ºC y el B contiene gas Ne a la misma temperatura. Si la energía cinética promedio del NH_3 es de 7.1×10^{-21} J/molécula, calcule la rapidez cuadrática media de los átomos de Ne en m^2/s^2.

5.122 ¿Cuál de las siguientes moléculas tiene el mayor valor de a: CH_4, F_2, C_6H_6 o Ne?

5.123 El siguiente es un procedimiento simple, aunque rudimentario, para medir la masa molar de un gas. Un líquido con una masa de 0.0184 g se introduce en una jeringa, como la que se muestra abajo, inyectándolo a través de la punta de hule con una aguja hipodérmica. La jeringa se transfiere a un baño que tiene una temperatura de 45ºC para evaporar el líquido. El volumen final del vapor (medido por el desplazamiento del émbolo hacia la punta) es de 5.58 mL y la presión atmosférica es de 760 mmHg. Dado que la fórmula empírica del compuesto es CH_2 determine la masa molar del compuesto.

5.124 En 1995, un hombre se asfixió cuando caminaba por una mina abandonada en Inglaterra. En ese momento hubo una caída brusca de la presión atmosférica debido a un cambio climático. Sugiera cuál pudo ser la causa de la muerte.

5.125 Los óxidos ácidos, como el dióxido de carbono, reaccionan con óxidos básicos como el óxido de calcio (CaO) y el óxido de bario (BaO) para formar sales (carbonatos metálicos). *a*) Escriba las ecuaciones que representen estas dos reacciones. *b*) Una estudiante coloca una mezcla de BaO y CaO que tiene una masa de 4.88 g en un matraz de 1.46 L que contiene dióxido de carbono gaseoso a 35ºC y 746 mmHg. Después de que la reacción se completó, encuentra que la presión del CO_2 se redujo a 252 mmHg. Calcule la composición porcentual en masa de la mezcla. Considere que los volúmenes de los sólidos son insignificantes.

5.126 *a*) ¿Qué volumen de aire a 1.0 atm y 22ºC se necesita para llenar un neumático de bicicleta de 0.98 L a una presión de 5.0 atm a la misma temperatura? (Observe que 5.0 atm es la presión manométrica, que es la diferencia entre la presión en el neumático y la presión atmosférica. La presión del neumático antes de inflarlo era de 1.0 atm.) *b*) ¿Cuál es la presión total en el neumático cuando el manómetro marca 5.0 atm? *c*) El neumático se infla llenando el cilindro de una bomba manual con aire a 1.0 atm y luego, por compresión del gas en el cilindro, se agrega todo el aire de la bomba al aire en el neumático. Si el volumen de la bomba es 33% del volumen del neumático, ¿cuál es la presión manométrica en el neumático después de tres bombeos completos? Suponga que la temperatura es constante.

5.127 El motor de un automóvil de carreras produce monóxido de carbono (CO), un gas tóxico, a una rapidez de unos 188 g de CO por hora. Un auto se deja encendido en un estacionamiento mal ventilado que tiene 6.0 m de largo, 4.0 m de ancho y 2.2 m de altura a 20ºC. *a*) Calcule la rapidez de producción de CO en moles por minuto. *b*) ¿Cuánto tiempo tomaría acumular una concentración letal de CO de 1 000 ppmv (partes por millón en volumen)?

5.128 El espacio interestelar contiene principalmente átomos de hidrógeno a una concentración aproximada de 1 átomo/cm^3. *a*) Calcule la presión de los átomos de H. *b*) Calcule el volumen (en litros) que contiene 1.0 g de átomos de H. La temperatura es de 3 K.

5.129 En la cima del monte Everest, la presión atmosférica es de 210 mmHg y la densidad del aire es de 0.426 kg/m^3. *a*) Dado que la masa molar del aire es de 29.0 g/mol, calcule la temperatura del aire. *b*) Suponiendo que no cambia la composición del aire, calcule la disminución porcentual del oxígeno gaseoso desde el nivel del mar hasta la cima de esta montaña.

5.130 La humedad relativa se define como la relación (expresada como porcentaje) entre la presión parcial del vapor de agua en el aire y la presión del vapor en equilibrio (vea la tabla 5.3) a una temperatura dada. En un día de verano en Carolina del Norte, la presión parcial del vapor de agua en el aire es de 3.9×10^3 Pa a 30ºC. Calcule la humedad relativa.

5.131 En las mismas condiciones de presión y temperatura, ¿por qué un litro de aire húmedo pesa menos que un litro de aire seco? En el pronóstico meteorológico, la llegada de un frente de onda de baja presión comúnmente significa lluvia pertinaz. Explique por qué.

5.132 El aire que entra a los pulmones termina en finos sacos llamados alveolos. Desde aquí el oxígeno se difunde hacia la sangre. El radio promedio del alveolo es de 0.0050 cm y el aire en su interior contiene 14% de oxígeno. Suponiendo que la presión dentro del alveolo es de 1.0 atm y la temperatura es de 37ºC, calcule el número de moléculas de oxígeno en uno de los alveolos. (*Sugerencia:* El volumen de una esfera de radio *r* es de $\frac{4}{3}\pi r^3$.)

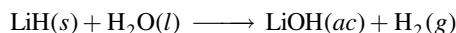
5.133 Un estudiante rompe un termómetro y se derrama la mayor parte del mercurio (Hg) sobre el piso del laboratorio, cuyas medidas son de 15.2 m de largo, 6.6 m de ancho y 2.4 m de altura. *a*) Calcule la masa de vapor de mercurio (en gramos) en la habitación a una temperatura de 20ºC. La presión del vapor de mercurio a 20ºC es de 1.7×10^{-6} atm. *b*) ¿La concentración de vapor de mercurio sobrepasa la norma de la calidad del aire de 0.050 mgHg/m^3? *c*) Una manera de limpiar pequeñas cantidades de mercurio derramado consiste en rociar polvo de azufre sobre el metal. Sugiera una razón física y química para esta acción.

5.134 El nitrógeno forma varios óxidos gaseosos. Uno de ellos tiene una densidad de 1.33 g/L medida a 764 mmHg y 150ºC. Escriba la fórmula del compuesto.

5.135 El dióxido de nitrógeno (NO_2) no se puede obtener en forma pura en la fase gaseosa porque existe como una mezcla de NO_2 y N_2O_4. A 25ºC y 0.98 atm, la densidad de esta mezcla gaseosa es de 2.7 g/L. ¿Cuál es la presión parcial de cada gas?

5.136 La sección Química en acción de la página 210 describe el enfriamiento de vapor de rubidio a 1.7×10^{-7} K. Calcule la raíz de la rapidez cuadrática media y la energía cinética promedio de un átomo de Rb a esta temperatura.

5.137 El hidruro de litio reacciona con agua como sigue:

$$LiH(s) + H_2O(l) \longrightarrow LiOH(ac) + H_2(g)$$

Durante la Segunda Guerra Mundial, los pilotos de Estados Unidos llevaban tabletas de LiH. En el caso de un inesperado accidente en el mar, las tabletas de LiH reaccionarían con el agua del mar y se llenarían sus chalecos y botes salvavidas con hidrógeno gaseoso. ¿Cuántos gramos de LiH se necesitarían para llenar un salvavidas de 4.1 L a 0.97 atm y 12ºC?

5.138 La atmósfera de Marte está compuesta principalmente de dióxido de carbono. La temperatura de la superficie tiene 220 K y la presión atmosférica unos 6.0 mmHg. Tomando estos valores como "TPE marcianas", calcule el volumen molar en litros de un gas ideal en Marte.

5.139 La atmósfera de Venus está compuesta de 96.5% de CO_2, 3.5% de N_2 y 0.015% de SO_2 en volumen. Su presión atmosférica estándar es de 9.0×10^6 Pa. Calcule las presiones parciales de los gases en pascales.

5.140 Una estudiante intenta determinar el volumen de un bulbo como el que se muestra en la página 192, y éstos son sus resultados: masa del bulbo llenado con aire seco a 23ºC y 744 mmHg = 91.6843 g; masa del bulbo al vacío = 91.4715 g. Suponga que la composición del aire es de 78% de N_2, 21% de O_2 y 1% de argón. ¿Cuál es el volumen (en mililitros) del bulbo? (*Sugerencia:* Primero calcule la masa molar promedio del aire, como se muestra en el problema 3.142.)

5.141 Aplique sus conocimientos de la teoría cinética de los gases a las siguientes situaciones. *a*) Dos matraces de volúmenes V_1 y V_2 (donde $V_2 > V_1$) contienen el mismo número de átomos de helio a igual temperatura. *i*) Compare las raíces de la rapidez cuadrática media (rms) y las energías cinéticas promedio de los átomos de helio (He) en los matraces. *ii*) Compare la frecuencia y la fuerza con las cuales chocan los átomos de He con las paredes de los recipientes. *b*) En dos matraces que tienen el mismo volumen se coloca un número igual de átomos de He a las temperaturas T_1 y T_2 (donde $T_2 > T_1$). *i*) Compare las raíces de la rapidez cuadrática media de los átomos en los dos matraces. *ii*) Compare la frecuencia y la fuerza con las cuales chocan los átomos de He con las paredes de los recipientes. *c*) Un mismo número de átomos de He y de neón (Ne) se colocan en dos matraces de igual volumen, y la temperatura de ambos gases es de 74ºC. Discuta la validez de los siguientes enunciados: *i*) La raíz de la rapidez cuadrática media del He es igual a la del Ne. *ii*) Las energías cinéticas promedio de los dos gases son las mismas. *iii*) La raíz de la rapidez cuadrática media de cada átomo de He es 1.47×10^3 m/s.

5.142 Se ha dicho que en cada respiración tomamos, en promedio, moléculas que una vez fueron exhaladas por Wolfgang Amadeus Mozart (1756-1791). Los siguientes cálculos demuestran la validez de este enunciado. *a*) Calcule el número total de moléculas en la atmósfera. (*Sugerencia:* Utilice el resultado del problema 5.102 y use el valor de 29.0 g/mol para la masa molar del aire.) *b*) Suponiendo que el volumen de aire de cada respiración (inhalado o exhalado) es de 500 mL, calcule el número de moléculas exhaladas en cada respiración a 37ºC, que es la temperatura corporal. *c*) Si Mozart vivió exactamente 35 años, ¿cuántas moléculas exhaló en este periodo? (Una persona promedio respira 12 veces por minuto.) *d*) Calcule la fracción de moléculas en la atmósfera que fueron exhaladas por Mozart. ¿Cuántas moléculas de Mozart respiraríamos con cada inhalación de aire? *e*) Enuncie tres suposiciones importantes en estos cálculos.

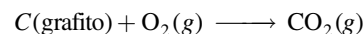
5.143 ¿A qué temperatura los átomos de He tendrán el mismo valor de u_{rms} que las moléculas de N_2 a 25ºC?

5.144 Calcule la longitud (en nanómetros) entre las moléculas de vapor de agua a 100ºC y 1.0 atm. Suponga un comportamiento ideal. Repita el cálculo para el agua líquida a 100ºC, si la densidad del agua a esa temperatura es de 0.96 g/cm^3. Comente los resultados obtenidos. (Suponga que las moléculas de agua son esferas con un diámetro de 0.3 nm.) (*Sugerencia:* Calcule primero la densidad de las moléculas de agua. Luego, convierta esta densidad a densidad lineal, es decir, el número de moléculas en una dirección.)

5.145 ¿Cuál de los gases nobles no tiene un comportamiento ideal en ninguna circunstancia? ¿Por qué?

5.146 Una relación conocida como la fórmula barométrica es útil para estimar el cambio en la presión atmosférica con respecto a la altitud. La fórmula está dada por $P = P_0 e^{-g\mathcal{M}h/RT}$, donde P y P_0 son las presiones a la altura h y a nivel del mar, respectivamente, g es la aceleración debida a la gravedad (9.8 m/s^2), $\mathcal{M}$ es el promedio de la masa molar del aire (29.0 g/mol), y R es la constante de los gases. Calcule la presión atmosférica en atm a una altura de 5.0 km, suponiendo que la temperatura sea constante a 5ºC y $P_0 = 1.0$ atm.

5.147 Una muestra de 5.72 g de grafito se calentó con 68.4 g de O_2 en un matraz de 8.00 L. La reacción que se produjo fue

$$C(\text{grafito}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$$

Después de que la reacción se completó, la temperatura en el matraz fue de 182ºC. ¿Cuál era la presión total al interior del matraz?

5.148 Una mezcla equimolar de H_2 y D_2 se efunde a través de un orificio (pequeño agujero) a cierta temperatura. Calcule la composición (en fracciones molares) del gas que atraviesa el orificio. La masa molar de D_2 es de 2.014 g/mol.

5.149 Una mezcla de carbonato de calcio ($CaCO_3$) y carbonato de magnesio ($MgCO_3$) con 6.26 g de masa reacciona completamente con el ácido clorhídrico (HCl) para generar 1.73 litros de CO_2 a 48ºC y 1.12 atm. Calcule los porcentajes en masa de $CaCO_3$ y $MgCO_3$ en la mezcla.

5.150 Una muestra de 6.11 g de una aleación de Cu-Zn reacciona con ácido HCl para producir hidrógeno gaseoso. Si el hidrógeno gaseoso tiene un volumen de 1.26 L a 22ºC y 728 mmHg, ¿cuál es el porcentaje de Zn en la aleación? (*Sugerencia:* El Cu no reacciona con HCl.)

5.151 Un supervisor de almacén midió los contenidos de un recipiente de acetona de 25 galones parcialmente lleno un día en que la temperatura era de 18.0ºC y la presión atmosférica era de 750 mmHg, y encontró que quedaban 15.4 galones del disolvente. Después de sellar firmemente el recipiente, un asistente lo tiró mientras lo estaba transportando hacia el laboratorio orgánico. El recipiente se abolló y su volumen interno descendió a 20.4 galones. ¿Cuál será la presión total al interior del recipiente después del accidente? La presión del vapor de la acetona a 18.0ºC es de 400 mmHg. (*Sugerencia:* En el momento en que el recipiente se selló, su presión interna, que es igual a la suma de las presiones del aire y la acetona, era la misma que la presión atmosférica.)

Problemas especiales

5.152 En 2.00 min, 29.7 mL de He se efundieron a través de un pequeño orificio. En las mismas condiciones de presión y temperatura, 10.0 mL de una mezcla de CO y CO_2 se efunden a través del orificio en la misma cantidad de tiempo. Calcule la composición porcentual en volumen de la mezcla.

5.153 Con respecto a la figura 5.22, explique lo siguiente: *a*) ¿Por qué a bajas presiones las curvas caen debajo de la línea horizontal designada como gas ideal y después por qué a altas presiones se elevan por encima de la línea horizontal? *b*) ¿Por qué todas las curvas convergen en 1 a presiones muy bajas? *c*) Cada curva cruza la línea horizontal denominada gas ideal. ¿Esto significa que en ese punto el gas se comporta de manera ideal?

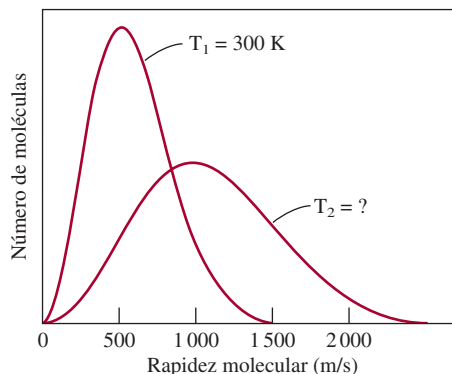
5.154 Una mezcla de metano (CH_4) y etano (C_2H_6) se almacena en un contenedor a 294 mmHg. Los gases se queman en el aire para formar CO_2 y H_2O. Si la presión del CO_2 es de 356 mmHg medida a la misma temperatura y volumen que la mezcla original, calcule las fracciones molares de los gases.

5.155 Utilice la teoría cinética de los gases para explicar por qué el aire caliente se eleva.

5.156 Una forma de entender el aspecto físico de *b* en la ecuación de van der Waals es calcular el "volumen excluido". Suponga que la longitud de mayor acercamiento entre dos átomos similares es la suma de sus radios (2*r*). *a*) Calcule el volumen alrededor de cada átomo al interior del cual el centro del otro átomo no puede penetrar. *b*) De su resultado en *a*), calcule el volumen excluido para 1 mol de átomos, el cual es la constante *b*. ¿Cómo se compara este volumen con la suma de volúmenes de 1 mol de los átomos?

5.157 Una muestra de 5.00 moles de NH_3 gaseoso se mantiene en un contenedor de 1.92 L a 300 K. Si se supone que la ecuación de van der Waals da la respuesta correcta para la presión del gas calcule el error porcentual que se comete al utilizar la ecuación del gas ideal para calcular la presión.

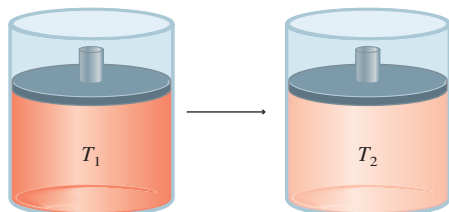
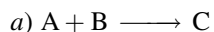
5.158 La raíz de la rapidez cuadrática media de cierto óxido gaseoso es de 493 m/s a 20ºC. ¿Cuál es la fórmula molecular del compuesto?

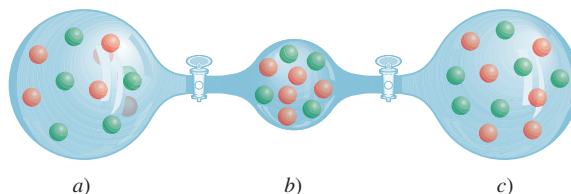
5.159 Con respecto a la figura 5.17 vemos que el máximo de cada diagrama de distribución de rapidez se denomina la rapidez más probable (u_{mp}) debido a que es la rapidez que posee el mayor número de moléculas. Está dado por $u_{mp} = \sqrt{2RT/\mathcal{M}}$. *a*) Compare u_{mp} con u_{rms} para el nitrógeno a 25ºC. *b*) El siguiente diagrama muestra las curvas de distribución de rapidez de Maxwell para un gas ideal a dos diferentes temperaturas T_1 y T_2. Calcule el valor de T_2.

5.160 Una reacción gaseosa tiene lugar a un volumen y presión constantes en el cilindro mostrado. ¿Cuál de las siguientes ecuaciones describe mejor la reacción? La temperatura inicial (T_1) es el doble de la temperatura final (T_2).

a) $A + B \longrightarrow C$

b) $AB \longrightarrow C + D$

c) $A + B \longrightarrow C + D$

d) $A + B \longrightarrow 2C + D$

5.161 Un hidrocarburo gaseoso (con átomos C y H) en un recipiente de 20.2 litros de capacidad a 350 K y 6.63 atm reacciona con un exceso de oxígeno para formar 205.1 g de CO_2 y 168.0 g de H_2O. ¿Cuál es la fórmula molecular del hidrocarburo?

5.162 Tres matraces que contienen gases A (rojo) y B (verde) se muestran aquí. *i*) Si la presión en *a*) es de 4.0 atm, ¿cuáles son las presiones en *b*) y *c*)? *ii*) Calcule la presión total y la parcial de cada gas después de abrir las válvulas. Los volúmenes de *a*) y *c*) son 4.0 L y el de *b*) es de 2.0 L. La temperatura es la constante en todo el proceso.

5.163 El superóxido de potasio (KO_2) es una fuente útil de oxígeno empleada en equipo respiratorio. El aire exhalado contiene humedad, que reacciona con el KO_2 para producir oxígeno gaseoso. (Los demás productos son el hidróxido de potasio y el peróxido de hidrógeno.) *a*) Escriba una ecuación de la reacción. *b*) Calcule la presión a la cual el oxígeno gaseoso almacenado a 20ºC tendría la misma densidad que el oxígeno gaseoso proveniente del KO_2. La densidad del KO_2 a 20ºC es de 2.15 g/cm^3. Comente sus resultados.

Respuestas a los ejercicios de práctica

5.1 0.986 atm. **5.2** 39.3 kPa. **5.3** 9.29 L. **5.4** 30.6 L. **5.5** 4.46×10^3 mmHg. **5.6** 0.68 atm. **5.7** 2.6 atm. **5.8** 13.1 g/L. **5.9** 44.1 g/mol. **5.10** B_2H_6. **5.11** 96.9 L. **5.12** 4.75 L. **5.13** 0.338 *M*. **5.14** CH_4: 1.29 atm; C_2H_6: 0.0657 atm; C_3H_8: 0.0181 atm. **5.15** 0.0653 g. **5.16** 321 m/s. **5.17** 146 g/mol. **5.18** 30.0 atm; 45.5 atm utilizando la ecuación de un gas ideal.

MISTERIO DE LA
química

Sin oxígeno*

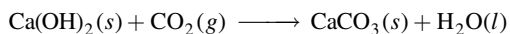
En septiembre de 1991, cuatro hombres y cuatro mujeres entraron a la burbuja de vidrio más grande del mundo, conocida como Biosfera II, para probar la idea de que los humanos podrían diseñar y construir un ecosistema totalmente integrado, un modelo para hacer una futura colonia en otro planeta. Biosfera II (la Tierra se considera la Biosfera I) era un mundo completo en miniatura de 3 acres: con una selva, una sabana, un pantano, un desierto y una granja para trabajar, que se proyectó para ser autosuficiente. Este experimento único se prolongó durante dos o tres años, pero poco después surgieron indicios de que el proyecto peligraba.

Al poco tiempo de que la burbuja se selló, los sensores dentro del inmueble mostraron que la concentración de oxígeno en la atmósfera de Biosfera II había caído de su nivel inicial de 21% (en volumen), mientras que la cantidad de dióxido de carbono había aumentado desde un nivel de 0.035% (en volumen), o 350 ppm (partes por millón). En forma alarmante, el nivel de oxígeno continuó cayendo a una rapidez de casi 0.5% por mes y el nivel de dióxido de carbono se mantuvo en aumento, forzando al equipo a encender los limpiadores químicos eléctricos, similares a los de los submarinos, para eliminar parte del exceso de CO_2. En forma gradual, el nivel de CO_2 se estabilizó alrededor de 4 000 ppm, que es elevado, pero no peligroso. Sin embargo, la pérdida de oxígeno no cesó. Por enero de 1993, luego de 16 meses de experimento, la concentración de oxígeno había caído a 14%, equivalente a la concentración de O_2 en el aire a una altitud de 4 360 metros (14 300 pies). El equipo empezó a tener problemas para realizar tareas normales. Por su seguridad, fue necesario bombear oxígeno puro en Biosfera II.

Con todas las plantas presentes en Biosfera II, la producción de oxígeno debería haber sido mayor como consecuencia de la fotosíntesis. ¿Por qué descendió la concentración de oxígeno a un nivel tan bajo? Una pequeña parte de la pérdida se atribuyó al singular clima nublado que retardó el crecimiento de las plantas. La posibilidad de que el hierro del suelo había reaccionado con el oxígeno para formar óxido de hierro(III), o herrumbre, se descartó por falta de evidencia, al igual que por otras explicaciones. La hipótesis más factible fue que los microbios (microorganismos) utilizaron el oxígeno para metabolizar el exceso de materia orgánica que se había añadido al suelo para favorecer el crecimiento de las plantas. Finalmente, ésta terminó siendo la causa.

La identificación de la causa del agotamiento de oxígeno llevó a otra pregunta. El metabolismo produce dióxido de carbono. Según la cantidad de oxígeno consumido por los microbios, el nivel de CO_2 debería ser de 40 000 ppm, 10 veces más de lo que se midió. ¿Qué sucedió con el exceso de gas? Después de descartar que hubiera habido una fuga al mundo exterior y reacciones entre el CO_2 y compuestos del suelo y del agua, los científicos descubrieron que ¡el concreto del interior de Biosfera II había consumido grandes cantidades de CO_2!

El concreto es una mezcla de arena y grava que se juntan con un agente que es una mezcla de hidratos de silicato de calcio e hidróxido de calcio. El hidróxido de calcio es el ingrediente clave en el misterio del CO_2. El dióxido de carbono se filtra en la estructura porosa del concreto, entonces reacciona con el hidróxido de calcio para formar carbonato de calcio y agua:

$$\mathrm{Ca(OH)_2}(s) + \mathrm{CO_2}(g) \longrightarrow \mathrm{CaCO_3}(s) + \mathrm{H_2O}(l)$$

* Adaptación autorizada de "Biosphere II: Out of Oxygen", por Joe Alper, CHEM MATTERS, febrero, 1995, p. 8. Derechos registrados 1995 American Chemical Society.

Vegetación en Biosfera II.

En condiciones normales, esta reacción se produce lentamente, pero las concentraciones de CO_2 en Biosfera II eran demasiado elevadas, así que la reacción se produjo mucho más rápido. De hecho, en sólo dos años, el $CaCO_3$ se había acumulado a una profundidad de más de 2 cm en el concreto de Biosfera II. Unos 10 000 m^2 de concreto expuesto habían ocultado una cantidad de 500 000 a 1 500 000 moles de CO_2.

El agua producida en la reacción entre el $Ca(OH)_2$ y el CO_2 ocasionó otro problema: el CO_2 también reacciona con agua para formar ácido carbónico (H_2CO_3), y los iones de hidrógeno producidos por el ácido promueven la corrosión de las barras de hierro reforzado del concreto, debilitando su estructura. Esta situación se controló adecuadamente al pintar toda la superficie de concreto con una capa impermeable.

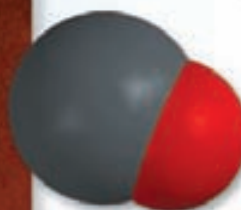
Al mismo tiempo, el agotamiento del oxígeno (y también el aumento del dióxido de carbono) se hizo más lento, quizá porque ahora había menos materia orgánica en los suelos y también porque la nueva iluminación en las áreas de agricultura había estimulado la fotosíntesis. El proyecto finalizó prematuramente, y en 1996 las instalaciones fueron transformadas en un centro de educación e investigación. A partir de 2007 Biosfera II está administrada por la Universidad de Arizona.

El experimento de Biosfera II es un proyecto interesante del cual se puede aprender bastante acerca de la Tierra y sus habitantes. Aparte de todo, ha mostrado qué tan complejos son los ecosistemas de la Tierra y qué difícil es recrear a la naturaleza, incluso en pequeña escala.

Indicios químicos

1. ¿Qué disolución usaría en un limpiador químico para remover el dióxido de carbono?
2. La fotosíntesis convierte el dióxido de carbono y el agua en carbohidratos y oxígeno gaseoso, en tanto que el metabolismo es el proceso por el cual los carbohidratos reaccionan con el oxígeno para formar dióxido de carbono y agua. Utilizando glucosa ($C_6H_{12}O_6$) para representar a los carbohidratos escriba las ecuaciones para estos dos procesos.
3. ¿Por qué la difusión del O_2 de Biosfera II al mundo exterior no se consideró como una posible causa del agotamiento de oxígeno?
4. El ácido carbónico es un ácido diprótico. Escriba las ecuaciones para las etapas de ionización del ácido en agua.
5. ¿Cuáles son los factores que se deben considerar en la elección de un planeta en el cual se pudiera construir una estructura como la de Biosfera II?

Termoquímica

Incendio forestal: una reacción exotérmica indeseable. Los modelos muestran algunos productos de la combustión simple: monóxido de carbono, dióxido de carbono, agua y óxido nítrico. El último representa los compuestos nitrogenados.

6

Sumario

Avance del capítulo

- Iniciamos este capítulo con el estudio de la naturaleza y diferentes tipos de energía, los cuales, en principio, son convertibles entre sí. (6.1)
- Después, ampliaremos nuestro vocabulario referente al estudio de la termoquímica, la cual es el estudio del cambio de calor en las reacciones químicas. Observaremos que la vasta mayoría de las reacciones son endotérmicas (absorben calor) o exotérmicas (liberan calor). (6.2)
- Aprenderemos que la termoquímica es una parte de un tema más amplio conocido como primera ley de la termodinámica, la cual está basada en la ley de la conservación de la energía. Veremos que el cambio en la energía interna se puede expresar en términos de cambios en el calor y el trabajo realizado por un sistema. (6.3)
- Conoceremos un nuevo tipo de energía, denominada entalpía, cuyo cambio se aplica a procesos realizados bajo condiciones de presión constante. (6.4)
- Conoceremos las formas para medir el calor en una reacción o calorimetría, en condiciones de volumen constante y presión constante, y el significado de calor específico y capacidad calorífica, cantidades que se utilizan en el trabajo experimental. (6.5)
- Una vez conocidas las entalpías estándar de formación de reactivos y productos podremos calcular la entalpía de una reacción. Analizaremos formas de determinar estas cantidades, ya sea mediante el método directo a partir de los elementos o mediante el método indirecto, el cual está basado en la ley de Hess de la sumatoria de calor. (6.6)
- Por último, estudiaremos los cambios de calor cuando un soluto se disuelve en un disolvente (calor de disolución) y cuando una disolución se diluye (calor de dilución). (6.7)

Todas las reacciones químicas obedecen a dos leyes fundamentales: la ley de la conservación de la masa y la ley de la conservación de la energía. En el capítulo 3 estudiamos las relaciones de masa entre reactivos y productos; en el presente capítulo analizaremos los cambios energéticos que acompañan a las reacciones químicas.

6.1 Naturaleza y tipos de energía

A pesar de que representa un concepto muy abstracto, "energía" es un término bastante utilizado. Por ejemplo, cuando nos sentimos cansados, solemos decir que no tenemos *energía*; es común que leamos sobre la búsqueda de alternativas a fuentes de *energía* no renovables. A diferencia de la materia, la energía se reconoce por sus efectos. No puede verse, tocarse, olerse o pesarse.

La ***energía*** generalmente se define como la *capacidad para efectuar un trabajo*. En el capítulo 5 definimos trabajo como "fuerza × longitud", pero más adelante veremos que hay otros tipos de trabajo. Todas las formas de energía son capaces de efectuar un trabajo (es decir, ejercer una fuerza a lo largo de una longitud), pero no todas ellas tienen la misma importancia para la química. Por ejemplo, es posible aprovechar la energía contenida en las olas para realizar un trabajo útil, pero es mínima la relación entre la química y las olas. Los químicos definen ***trabajo*** como el *cambio directo de energía que resulta de un proceso*. La energía cinética, energía producida por un objeto en movimiento, es una de las formas de energía que para los químicos tiene gran interés. Otras son la energía radiante, la energía térmica, la energía química y la energía potencial.

En el capítulo 5 se introdujo el concepto de la energía cinética (página 203).

La ***energía radiante***, o *energía solar*, *proviene del Sol* y es la principal fuente de energía de la Tierra. La energía solar calienta la atmósfera y la superficie terrestre, estimula el crecimiento de la vegetación a través de un proceso conocido como fotosíntesis, e influye sobre los patrones globales del clima.

La ***energía térmica*** es la *energía asociada al movimiento aleatorio de los átomos y las moléculas*. En general, la energía térmica se calcula a partir de mediciones de temperatura. Cuanto más vigoroso sea el movimiento de los átomos y de las moléculas en una muestra de materia, estará más caliente y su energía térmica será mayor. Sin embargo, es necesario distinguir con claridad entre energía térmica y temperatura. Una taza de café a 70°C tiene mayor temperatura que una tina llena con agua caliente a 40°C, pero en la tina se almacena mucha más energía térmica porque tiene un volumen y una masa mucho mayor que la taza de café, y por tanto más moléculas de agua y mayor movimiento molecular.

La ***energía química*** es una forma de *energía que se almacena en las unidades estructurales de las sustancias*; esta cantidad se determina por el tipo y arreglo de los átomos que constituyen cada sustancia. Cuando las sustancias participan en una reacción química, la energía química se libera, almacena o se convierte en otras formas de energía.

A medida que el agua cae de la presa, su energía potencial se convierte en energía cinética. Esta energía se utiliza para generar electricidad y se denomina energía hidroeléctrica.

La ***energía potencial*** es la *energía disponible en función de la posición de un objeto*. Por ejemplo, debido a su altitud, una piedra en la cima de una colina tiene mayor energía potencial y al caer en el agua salpicará más que una piedra semejante que se encuentre en la parte baja de la colina. La energía química se considera como un tipo de energía potencial porque se relaciona con la posición relativa y el arreglo de los átomos en una sustancia determinada.

Todas las formas de energía se pueden convertir (al menos en principio) unas en otras. Cuando estamos bajo la luz solar sentimos calor, porque en la piel la energía radiante se convierte en energía térmica. Cuando hacemos ejercicio, la energía química almacenada en el cuerpo se utiliza para producir energía cinética. Cuando una pelota empieza a rodar cuesta abajo, su energía potencial se transforma en energía cinética. Sin duda, existen muchos otros ejemplos. Los científicos han concluido que, aun cuando la energía se presenta en diferentes formas interconvertibles entre sí, ésta no se destruye ni se crea. Cuando desaparece una forma de energía debe aparecer otra (de igual magnitud), y viceversa. Este principio se resume en la ***ley de la conservación de la energía***: *la energía total del universo permanece constante.*

6.2 Cambios de energía en las reacciones químicas

Esta foto infrarroja muestra dónde hay fugas de energía (calor) dentro de una casa. Cuanto más rojo sea el color, mayor es la energía que se está perdiendo.

A menudo los cambios de energía que ocurren durante las reacciones químicas tienen tanto interés práctico como las relaciones de masa estudiadas en el capítulo 3. Por ejemplo, las reacciones de combustión que utilizan combustibles, como el gas natural y el petróleo, se llevan a cabo en la vida diaria más por la energía térmica que liberan que por sus productos, que son agua y dióxido de carbono.

Casi todas las reacciones químicas absorben o producen (liberan) energía, por lo general en forma de calor. Es importante entender la diferencia entre energía térmica y calor. El ***calor*** es la *transferencia de energía térmica entre dos cuerpos que están a diferentes temperaturas*. Con frecuencia hablamos del "flujo de calor" desde un objeto caliente hacia uno frío. A pesar de que el término "calor" por sí mismo implica transferencia de energía, en general hablamos de "calor absorbido" o "calor liberado" para describir los cambios de energía que ocurren durante un proceso. La ***termoquímica*** es el *estudio de los cambios de calor en las reacciones químicas.*

Para analizar los cambios de energía asociados a las reacciones químicas, primero necesitamos definir el ***sistema*** o la *parte específica del universo que nos interesa*. Para los químicos, los sistemas por lo general incluyen las sustancias que están implicadas en los cambios químicos y físicos. Por ejemplo, suponga un experimento de neutralización ácido-base, en el que el sistema es un recipiente que contiene 50 mL de HCl al cual se agregan 50 mL de NaOH. Los ***alrededores*** son el *resto del universo externo al sistema*.

En un proceso, cuando se absorbe o se libera calor, la energía se conserva, pero hay un intercambio de ésta entre el sistema y su entorno.

Hay tres tipos de sistemas. Un ***sistema abierto*** *puede intercambiar masa y energía, generalmente en forma de calor, con sus alrededores*. Por ejemplo, imagine un sistema abierto formado por una cantidad de agua en un recipiente abierto, como se muestra en la figura 6.1*a*). Si cerramos el recipiente, como se muestra en la figura 6.1*b*), de tal manera que el vapor de agua no se escape o condense en el recipiente, creamos un ***sistema cerrado***, *el cual permite la transferencia de energía (calor) pero no de masa*. Al colocar el agua en un recipiente totalmente aislado podemos construir un ***sistema aislado***, que *impide la transferencia de masa o energía*, como se muestra en la figura 6.1*c*).

La combustión de hidrógeno gaseoso con oxígeno es una de las muchas reacciones químicas que liberan una gran cantidad de energía (figura 6.2):

$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l) + \text{energía}$$

Figura 6.1 Tres sistemas representados por agua en un recipiente: *a*) un sistema abierto, el cual permite el intercambio tanto de energía como de masa con los alrededores; *b*) un sistema cerrado, que permite el intercambio de energía pero no de masa, y *c*) un sistema aislado, el cual no permite el intercambio de energía ni de masa (aquí el matraz está encerrado por una cubierta al vacío).

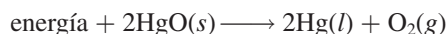
Figura 6.2 El desastre del Hindenburg. Un espectacular incendio destruyó al Hindenburg, aeronave alemana llena con hidrógeno gaseoso, en Lakehurst, Nueva Jersey, en 1937.

En este caso, la mezcla de reacción (las moléculas de hidrógeno, oxígeno y agua) se considera como el *sistema*, y el resto del universo como los *alrededores*. Debido a que la energía no se crea ni se destruye, cualquier pérdida de energía en el sistema la deben ganar los alrededores. Así, el calor generado por el proceso de combustión se transfiere del sistema a sus alrededores. Esta reacción es un ejemplo de un ***proceso exotérmico***, que es *cualquier proceso que cede calor*, es decir, que *transfiere energía térmica hacia los alrededores.* En la figura 6.3*a*) se muestra el cambio de energía de la combustión del hidrógeno gaseoso.

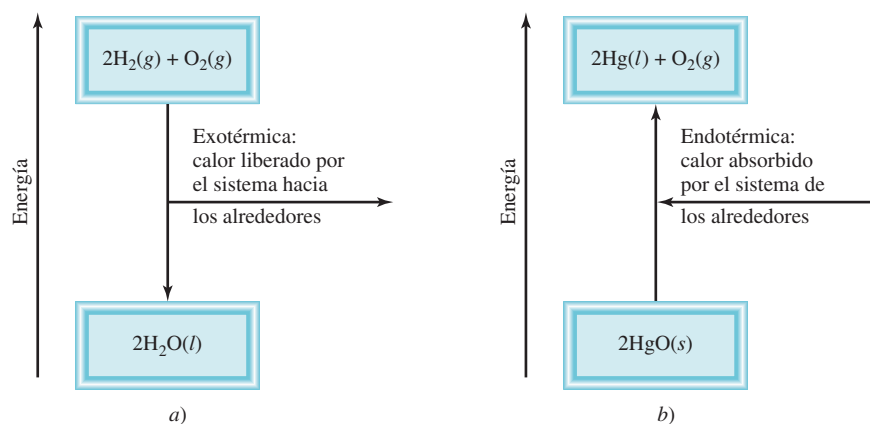
El prefijo *exo-* proviene del vocablo griego que significa "fuera"; endo- significa "dentro".

Consideremos ahora otra reacción, la descomposición del óxido de mercurio(II) (HgO) a altas temperaturas:

$$\text{energía} + 2\text{HgO}(s) \longrightarrow 2\text{Hg}(l) + \text{O}_2(g)$$

Al calentar el HgO se descompone para producir Hg y O_2.

Esta reacción es un ejemplo de un ***proceso endotérmico***, en el cual los *alrededores deben suministrar calor al sistema* (es decir, al HgO) [figura 6.3*b*)].

En la figura 6.3 se puede observar que en las reacciones exotérmicas, la energía total de los productos es menor que la energía total de los reactivos. La diferencia es el calor suministrado por el sistema a los alrededores. En las reacciones endotérmicas ocurre exactamente lo contrario. Aquí, la diferencia entre la energía de los productos y la energía de los reactivos es igual al calor suministrado por los alrededores al sistema.

Figura 6.3 *a*) Proceso exotérmico. *b*) Proceso endotérmico. Las partes *a*) y *b*) no están dibujadas en la misma escala, es decir, el calor liberado en la formación de H_2O a partir de H_2 y O_2 no es igual al calor que se absorbe en la descomposición del HgO.

Revisión de conceptos

Clasifique cada uno de los siguientes incisos como sistema abierto, cerrado o aislado.

a) Leche guardada en un termo cerrado.
b) Un estudiante leyendo en su dormitorio.
c) El aire dentro de una pelota de tenis.

6.3 Introducción a la termodinámica

La termoquímica es parte de un amplio tema llamado ***termodinámica***, que es el *estudio científico de la conversión del calor y otras formas de energía*. Las leyes de la termodinámica proporcionan guías útiles para entender la energética y la dirección de los procesos. En esta sección analizaremos la primera ley de la termodinámica, que es particularmente importante para el estudio de la termoquímica. En el capítulo 18 continuaremos con el estudio de la termodinámica.

En la termodinámica examinamos los cambios en el ***estado de un sistema***, que se define por los *valores de todas sus propiedades macroscópicas importantes, por ejemplo, composición, energía, temperatura, presión y volumen*. Se dice que la energía, la presión, el volumen y la temperatura son ***funciones de estado***, es decir, *propiedades determinadas por el estado del sistema, sin importar cómo se haya alcanzado esa condición*. En otras palabras, cuando cambia el estado de un sistema, la magnitud del cambio de cualquier función de estado depende únicamente del estado inicial y final del sistema y no de cómo se efectuó dicho cambio.

Los cambios en las funciones de estado no dependen de la trayectoria que los produjo, únicamente del estado inicial y final.

El estado de cierta cantidad de un gas se especifica por su volumen, su presión y su temperatura. Considere un gas a 2 atm, 300 K y 1 L (estado inicial). Ahora suponga que se realiza un proceso a temperatura constante, en donde la presión del gas disminuye a 1 atm. De acuerdo con la ley de Boyle, su volumen debe haber aumentado a 2 L. Entonces, el estado final corresponde a 1 atm, 300 K y 2 L. El cambio de volumen (ΔV) es

$$\begin{aligned}\Delta V &= V_f - V_i \\ &= 2\text{L} - 1\text{L} \\ &= 1\text{L}\end{aligned}$$

La letra griega *delta* Δ simboliza cambio. Este símbolo en el texto se refiere a final – inicial.

donde V_i y V_f representan el volumen inicial y final, respectivamente. No importa cómo llegamos al estado final (por ejemplo, la presión del gas puede aumentar al principio y luego disminuir a 1 atm), el cambio del volumen es siempre de 1 L. Por tanto, el volumen de un gas es una función de estado. De manera similar podemos demostrar que también la presión y la temperatura son funciones de estado.

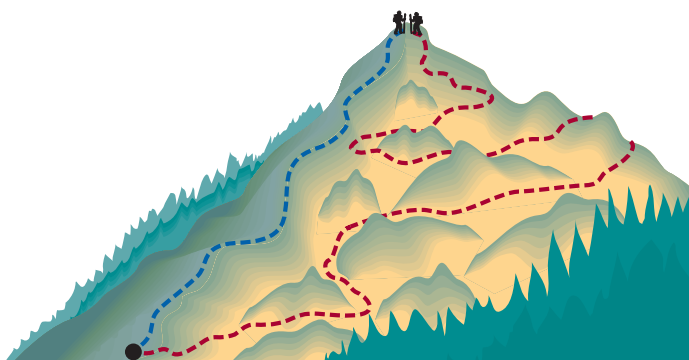
La energía es otra función de estado. Con la energía potencial como ejemplo, encontramos que el aumento neto de la energía potencial gravitacional, cuando se parte de un mismo punto para escalar una montaña, siempre es el mismo, independientemente de la forma como se llegue (figura 6.4).

Recuerde que un objeto posee energía potencial en virtud de su posición o composición química.

Primera ley de la termodinámica

La ***primera ley de la termodinámica***, que se basa en la ley de conservación de la energía, establece que la *energía se puede convertir de una forma a otra, pero no se puede crear ni destruir.*[1] ¿Cómo sabemos que es así? Sería imposible probar la validez de la primera ley de la termodinámica si tuviéramos que determinar el contenido total de energía del universo. In-

[1] Vea la nota al pie de la página 43 (capítulo 2) para un análisis de la relación entre energía y masa en las reacciones químicas.

Figura 6.4 La ganancia de energía potencial gravitacional que se presenta cuando una persona escala de la base a la cima de una montaña es independiente de la ruta que se tome.

cluso, sería muy difícil determinar el contenido total de energía de 1 g de hierro. Por fortuna, podemos demostrar la validez de la primera ley midiendo sólo el *cambio* de la energía interna de un sistema entre su *estado inicial* y su *estado final*. El cambio en la energía interna ΔE está dado por

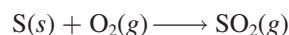
$$\Delta E = E_f - E_i$$

donde E_i y E_f representan la energía interna del sistema en el estado inicial y el estado final, respectivamente.

La energía interna de un sistema tiene dos componentes: energía cinética y energía potencial. El componente de energía cinética consiste en los diversos tipos de movimiento molecular y en el movimiento de los electrones dentro de las moléculas. La energía potencial está determinada por las fuerzas de atracción entre los electrones y los núcleos, por las fuerzas de repulsión que existen entre los electrones y entre los núcleos de moléculas individuales, así como por la interacción entre las moléculas. Es imposible medir con exactitud todas estas contribuciones, de manera que no podemos calcular con certeza la energía total de un sistema. Por otra parte, sí podemos determinar en forma experimental los cambios de energía.

Considere la reacción entre 1 mol de azufre y 1 mol de oxígeno gaseoso para producir 1 mol de dióxido de azufre:

Azufre quemándose en el aire para formar SO_2.

$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$$

En este caso, el sistema se compone de las moléculas de los reactivos S y O_2 (estado inicial), así como de las moléculas del producto SO_2 (estado final). Aunque no conocemos el contenido de energía interna de las moléculas de los reactivos ni de las moléculas del producto, podemos medir con exactitud el *cambio* en el contenido de energía ΔE, dado por

$$\begin{aligned}\Delta E &= E(\text{producto}) - E(\text{reactivos})\\ &= \text{contenido de energía de 1 mol } SO_2(g) - \text{contenido de energía de } [1 \text{ mol } S(s) + 1 \text{ mol } O_2(g)]\end{aligned}$$

Esta reacción desprende calor. Por tanto, la energía del producto es menor que la de los reactivos, y ΔE es negativo.

Si la liberación de calor en la reacción anterior significa que una parte de la energía química contenida en las moléculas se convierte en energía térmica, concluimos que la transferencia de energía desde el sistema a los alrededores no cambia la energía total del universo. Es decir, la suma de los cambios de energía debe ser igual a cero:

$$\Delta E_{sist} + \Delta E_{alred} = 0$$

o

$$\Delta E_{sist} = -\Delta E_{alred}$$

donde los subíndices "sist" y "alred" se refieren al sistema y los alrededores, respectivamente. Así, si un sistema experimenta un cambio de energía ΔE_{sist}, el resto del universo, o los alrededores, deben experimentar un cambio de energía de igual magnitud pero de signo opuesto ($-\Delta E_{alred}$); la energía ganada en algún lugar se debe haber perdido en algún otro sitio. Además, debido a que la energía puede cambiar de una forma a otra, la energía perdida por un sistema puede haberla ganado otro sistema en una forma diferente. Por ejemplo, la energía que se pierde por la combustión del petróleo en una planta de energía puede llegar a las casas en forma de energía eléctrica, calor, luz, entre otras.

En química, generalmente estudiamos los cambios asociados al sistema (como un matraz con reactivos y productos) y no a los alrededores. Por tanto, una forma más útil para la primera ley es

$$\Delta E = q + w \qquad (6.1)$$

Utilizamos letras minúsculas (como w y q) para representar cantidades termodinámicas que no son funciones de estado.

Por convenio, algunas veces omitimos la palabra "interna" cuando analizamos la energía de un sistema.

(Omitimos el subíndice "sist" para simplificar la expresión.) La ecuación (6.1) establece que el cambio en la energía interna ΔE de un sistema es la suma del intercambio de calor q entre el sistema y los alrededores y el trabajo w realizado sobre (o por) el sistema. El convenio de signos para q y w es el siguiente: q es positivo para un proceso endotérmico y negativo para un proceso exotérmico, y w es positivo para el trabajo realizado por los alrededores sobre el sistema, y negativo para el trabajo ejecutado por el sistema sobre los alrededores. Podemos pensar en la primera ley de la termodinámica como un balance de energía, de manera muy similar al balance financiero de dinero guardado en un banco que realiza transacciones de tipo de cambio. Puede sacar o depositar dinero en cualquiera de dos diferentes monedas (igual que el cambio de energía debido al intercambio de calor y el trabajo realizado). No obstante, el valor de la cuenta bancaria depende sólo de la cantidad neta de dinero sobrante después de estas transacciones, no de la moneda que se utilizó.

La ecuación (6.1) quizá parezca abstracta, pero en realidad es muy lógica. Si un sistema pierde calor hacia los alrededores o realiza un trabajo sobre los alrededores, es de esperar que su energía interna disminuya, pues ambos son procesos que consumen energía. Por esta razón, tanto q como w son negativos. Por lo contrario, si se agrega calor a un sistema o se realiza un trabajo sobre él, entonces la energía interna del sistema aumentaría. En este caso, tanto q como w son positivos. En la tabla 6.1 se resumen los convenios para los signos de q y de w.

Trabajo y calor

Ahora estudiaremos la naturaleza del trabajo y del calor con mayor detalle.

Trabajo

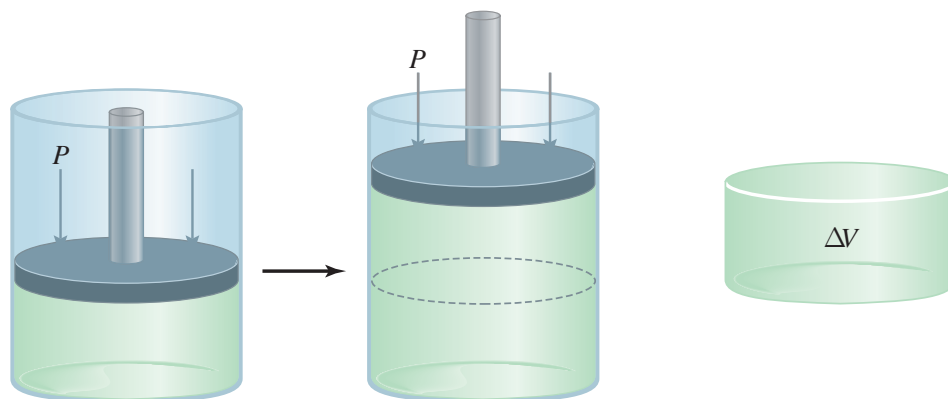
Ya hemos visto que el trabajo se define como una fuerza F multiplicada por una longitud d:

$$w = F \times d \qquad (6.2)$$

En termodinámica, el trabajo tiene un significado mucho más amplio que incluye trabajo mecánico (por ejemplo, una grúa que levanta una barra de acero), trabajo eléctrico (una batería

TABLA 6.1 Convenio de signos para trabajo y calor

Proceso	Signo
Trabajo realizado por el sistema sobre los alrededores	−
Trabajo realizado sobre el sistema por los alrededores	+
Calor absorbido por el sistema de los alrededores (proceso endotérmico)	+
Calor absorbido por los alrededores del sistema (proceso exotérmico)	−

Figura 6.5 Expansión de un gas contra una presión externa constante (como la presión atmosférica). El gas está en un cilindro cerrado con un pistón movible y sin peso. El trabajo realizado está dado por $-P\Delta V$. Debido a que $\Delta V > 0$, el trabajo realizado es una cantidad negativa.

que suministra electrones a la bombilla de una linterna), trabajo de superficie (cuando explota una burbuja de jabón). En esta sección nos enfocaremos al trabajo mecánico; en el capítulo 19 estudiaremos la naturaleza del trabajo eléctrico.

Una manera de ejemplificar el trabajo mecánico se logra mediante el estudio de la expansión o compresión de un gas. Muchos procesos químicos y biológicos implican cambios en el volumen de gases. La inhalación y exhalación de aire implica la expansión y contracción de pequeñas bolsas que se conocen como alveolos pulmonares. Otro ejemplo es el motor de combustión interna de los automóviles. La sucesiva expansión y compresión de los cilindros debido a la combustión de la mezcla de gasolina y aire proporciona energía al vehículo. En la figura 6.5 se muestra un gas en un cilindro cerrado con un pistón móvil que no pesa y no provoca fricción, bajo ciertas condiciones de temperatura, presión y volumen. Cuando se expande, el gas empuja el pistón hacia arriba en contra de la presión atmosférica externa P, que es constante. El trabajo que realiza el gas sobre los alrededores es

$$w = -P\Delta V \tag{6.3}$$

donde ΔV, el cambio de volumen, está dado por $V_f - V_i$. El signo menos en la ecuación (6.3) se debe al convenio para w. Para la expansión de un gas (trabajo hecho *por* el sistema), $\Delta V > 0$, por tanto, $-P\Delta V$ es una cantidad negativa. Para la compresión de un gas (se realiza un trabajo *sobre* el sistema), $\Delta V < 0$ y $-P\Delta V$ es una cantidad positiva.

Observe que con frecuencia "$-P\Delta V$" se refiere como trabajo "P–V".

La ecuación (6.3) se obtuvo al considerar que presión × volumen se expresa como (fuerza/área) × volumen; es decir,

$$P \times V = \underbrace{\frac{F}{d^2}}_{\text{presión}} \times \underbrace{d^3}_{\text{volumen}} = F \times d = w$$

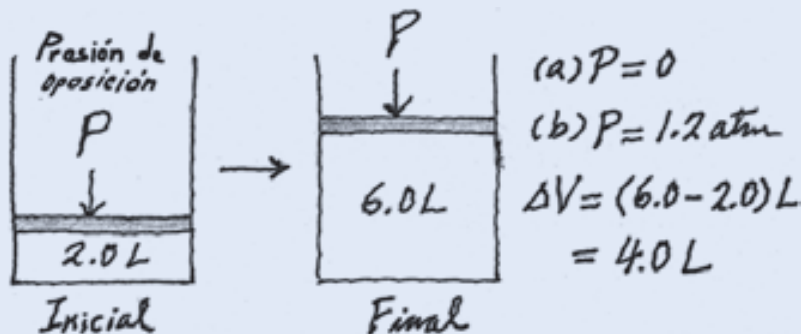
donde F es la fuerza de oposición y d tiene dimensiones de longitud, d^2 tiene dimensiones de área y d^3 tiene dimensiones de volumen. Así, el producto de presión por volumen es igual a fuerza por longitud, o trabajo. Observe que para un incremento dado del volumen (es decir, para cierto valor de ΔV), el trabajo realizado depende de la magnitud de la presión de oposición externa P. Si P es cero (es decir, si el gas se expande contra el vacío), el trabajo realizado también debe ser cero. Si P es algo positiva, con un valor diferente de cero, entonces el trabajo realizado está dado por $-P\Delta V$.

De acuerdo con la ecuación (6.3), las unidades para el trabajo realizado por o sobre un gas son litros-atmósferas. Para expresar el trabajo realizado en joules, que son unidades más comunes, utilizamos un factor de conversión (vea el apéndice 2)

$$1 \text{ L} \cdot \text{atm} = 101.3 \text{ J}$$

EJEMPLO 6.1

Cierto gas se expande de un volumen de 2.0 L a 6.0 L a temperatura constante. Calcule el trabajo realizado por el gas si la expansión ocurre: *a*) contra el vacío y *b*) contra una presión constante de 1.2 atm.

Estrategia En este caso es útil un simple esquema de la situación:

El trabajo realizado durante la expansión de un gas es igual al producto de la presión externa de oposición por el cambio de volumen. ¿Cuál es el factor de conversión entre L · atm y J?

Solución

a) Debido a que la presión externa es cero, no se realiza trabajo durante la expansión

$$\begin{aligned} w &= -P\Delta V \\ &= -(0)\,(6.0 - 2.0)\text{ L} \\ &= 0 \end{aligned}$$

b) La presión externa de oposición es de 1.2 atm, así

$$\begin{aligned} w &= -P\Delta V \\ &= -(1.2\text{ atm})\,(6.0 - 2.0)\text{ L} \\ &= -4.8\text{ L}\cdot\text{atm} \end{aligned}$$

Para convertir las unidades en joules, escribimos

$$\begin{aligned} w &= -4.8\text{ L}\cdot\text{atm} \times \frac{101.3\text{ J}}{1\text{ L}\cdot\text{atm}} \\ &= -4.9 \times 10^2\text{ J} \end{aligned}$$

Verificación Debido a que se trata de una expansión de gas (el trabajo lo realiza el sistema sobre los alrededores), el trabajo realizado tiene un signo negativo.

Problemas similares: 6.15, 6.16.

Ejercicio de práctica Un gas se expande de 264 a 971 mL a temperatura constante. Calcule el trabajo realizado por el gas (en joules) si se expande *a*) contra el vacío y *b*) contra una presión constante de 4.00 atm.

En el ejemplo 6.1 se muestra que el trabajo no es una función de estado. A pesar de que el estado inicial y final es el mismo en los incisos *a*) y *b*), la cantidad de trabajo realizado es diferente porque las presiones externas de oposición son distintas. *No podemos* escribir $\Delta w = w_f - w_i$ para un cambio. El trabajo realizado no sólo depende de los estados inicial y final, sino también de cómo se lleva a cabo el proceso.

Debido a que la temperatura se mantiene constante, se puede utilizar la ley de Boyle para mostrar que la presión final es la misma en *a*) y en *b*).

Calor

El otro componente de la energía interna es el calor, q. Igual que el trabajo, el calor no es una función de estado. Por ejemplo, se necesitan 4 184 J de energía para elevar la temperatura de 100 g de agua de 20 a 30°C. Esta energía se puede obtener *a*) directamente como energía calorífica mediante un mechero de Bunsen, sin hacer nada al agua; *b*) haciendo trabajo sobre el agua, pero sin añadirle energía calorífica (por ejemplo, batiéndola con un agitador magnético) o *c*) combinando los procedimientos descritos en *a*) y *b*). Esta sencilla ilustración muestra que el calor asociado con determinado proceso, como el trabajo, depende de cómo se lleve a cabo dicho proceso. Es importante observar que sin importar el procedimiento que se utilice, el cambio en energía interna del sistema, ΔE, depende de la suma de $(q + w)$. Si cambiar la ruta del estado inicial al final incrementa el valor de q, entonces esta acción disminuirá el valor de w en la misma cantidad y viceversa, así que ΔE permanece sin cambio.

En resumen, el calor y el trabajo no son funciones de estado porque no son propiedades de un sistema. Se manifiestan sólo durante un proceso (durante un cambio). Así, sus valores dependen de la trayectoria que sigue el proceso y varían de acuerdo con ella.

EJEMPLO 6.2

El trabajo realizado cuando se comprime un gas en un cilindro, como el que se muestra en la figura 6.5, es de 462 J. Durante este proceso hay transferencia de calor de 128 J del gas hacia los alrededores. Calcule el cambio de energía para este proceso.

Estrategia La compresión es el trabajo realizado sobre el gas, así que, ¿cuál es el signo para w? El gas libera calor hacia los alrededores. ¿Se trata de un proceso endotérmico o exotérmico? ¿Cuál es el signo de q?

Solución Para calcular el cambio de energía del gas, necesitamos la ecuación (6.1). El trabajo de compresión es positivo y debido a que el gas libera calor, el valor de q es negativo. Por tanto, tenemos

$$\begin{aligned}\Delta E &= q + w \\ &= -128 \text{ J} + 462 \text{ J} \\ &= 334 \text{ J}\end{aligned}$$

Problemas similares: 6.17, 6.18.

Como resultado, la energía del gas aumenta en 334 J.

Ejercicio de práctica Un gas se expande y realiza un trabajo P-V sobre los alrededores igual a 279 J. Al mismo tiempo, absorbe 216 J de calor de los alrededores. ¿Cuál es el cambio en la energía del sistema?

Revisión de conceptos

Dos gases ideales se colocan en dos recipientes de igual volumen a la misma temperatura y presión. Uno tiene un volumen fijo, pero el otro es un cilindro con un pistón móvil integrado como el que se muestra en la figura 6.5. En un principio, las presiones de gas son iguales a la presión atmosférica externa. Luego, los gases se calientan con un mechero de Bunsen. En estas condiciones, ¿cuáles son los signos q y w para los gases?

QUÍMICA *en acción*

Fabricar nieve e inflar un neumático de bicicleta

Muchos fenómenos en la vida cotidiana se pueden explicar mediante la primera ley de la termodinámica. Aquí analizaremos dos ejemplos interesantes para los amantes de las actividades al aire libre.

Fabricar nieve

Si usted es un ávido esquiador de cuestas descendentes, quizá haya esquiado sobre nieve artificial. ¿De qué manera se puede contar con este material en cantidades suficientes para satisfacer las necesidades de los esquiadores en días sin nieve? El secreto para la fabricación de nieve está en la ecuación $\Delta E = q + w$. Una máquina para fabricar nieve contiene una mezcla de aire comprimido y vapor de agua a 20 atm, aproximadamente. Debido a la gran diferencia de presiones entre el tanque y la presión atmosférica, cuando la mezcla se rocía hacia la atmósfera se expande con tanta rapidez que, a grandes rasgos, no ocurre intercambio alguno de calor entre el sistema (aire y agua) y sus alrededores; es decir, $q = 0$. (En termodinámica, un proceso de este tipo se denomina *proceso adiabático.*) Por tanto, escribimos

$$\Delta E = q + w = w$$

Debido a que el sistema realiza un trabajo sobre los alrededores, w es una cantidad negativa, y se presenta disminución de la energía del sistema.

La energía cinética es parte de la energía total del sistema. En la sección 5.7 estudiamos que la energía cinética promedio de un gas es directamente proporcional a la temperatura absoluta [ecuación (5.15)]. Por tanto, el cambio en la energía ΔE está dado por

$$\Delta E = C\Delta T$$

donde C es la constante de proporcionalidad. Debido a que el valor de ΔE es negativo, ΔT también debe ser negativo, y este efecto de enfriamiento (o la disminución de la energía cinética de las moléculas de agua) es responsable de la formación de la nieve. Aunque sólo necesitamos agua para formar nieve, la presencia de aire, que también se enfría durante la expansión, ayuda a disminuir la temperatura del vapor de agua.

Inflar un neumático de bicicleta

Si alguna vez ha bombeado aire a un neumático de bicicleta, quizá se haya percatado del efecto de calentamiento en el pivote de la válvula. Este fenómeno también se puede explicar mediante la primera ley de la termodinámica. La acción de bombear comprime el aire al interior de la bomba y del neumático. El proceso es lo suficientemente rápido para que se considere como un proceso de tipo adiabático, de manera que $q = 0$ y $\Delta E = w$. Debido a que el trabajo se realiza sobre el gas en este caso (está siendo comprimido), el valor de w es positivo, y se presenta un incremento de energía. Por tanto, la temperatura del sistema también aumenta, de acuerdo con la ecuación

$$\Delta E = C\Delta T$$

Máquina para fabricar nieve en operación.

6.4 Entalpía de las reacciones químicas

El siguiente paso consiste en ver cómo se puede aplicar la primera ley de la termodinámica a procesos desarrollados en condiciones diferentes. En especial, consideraremos dos situaciones que se presentan con mayor frecuencia en el laboratorio: una en la cual el volumen del

sistema se mantiene constante y otra en la que la presión aplicada sobre el sistema se mantiene constante.

Recuerde que $w = -P\Delta V$.

Si una reacción química se realiza a volumen constante, entonces $\Delta V = 0$ y no resultará trabajo P-V a partir de este cambio. De la ecuación (6.1) se sigue que

$$\begin{aligned}\Delta E &= q - P\Delta V \\ &= q_v \end{aligned} \quad (6.4)$$

Se agrega el subíndice "v" para recordar que se trata de un proceso a volumen constante. A primera vista, esta ecuación puede parecer extraña, ya que antes se señaló que q no es una función de estado. No obstante, el proceso se realiza en condiciones de volumen constante, por lo que el cambio de calor tiene sólo un valor específico, el cual es igual a ΔE.

Entalpía

Muchas veces, las condiciones de volumen constante no son convenientes y en ocasiones son imposibles de alcanzar. La mayoría de las reacciones ocurren en condiciones de presión constante (por lo general a presión atmosférica). Si dicha reacción produce un incremento neto en el número de moles de un gas, entonces el sistema realiza un trabajo sobre los alrededores (expansión). Esto se debe al hecho de que para que el gas formado ingrese a la atmósfera, debe actuar contra la presión atmosférica. De manera contraria, si se consumen más moléculas de gas de las que se producen, los alrededores realizan el trabajo sobre el sistema (compresión). Por último, no se realiza trabajo alguno si no hay un cambio neto en el número de moles de los gases de reactivos a productos.

En general, para un proceso a presión constante escribimos

$$\begin{aligned}\Delta E &= q + w \\ &= q_p - P\Delta V \end{aligned}$$

o

$$q_p = \Delta E + P\Delta V \quad (6.5)$$

donde el subíndice "p" denota condiciones a presión constante.

Ahora presentamos una nueva función termodinámica de un sistema llamada ***entalpía (H)***, la cual se define por medio de la ecuación

$$H = E + PV \quad (6.6)$$

donde E es la energía interna del sistema y P y V son la presión y el volumen del sistema, respectivamente. Debido a que E y PV tienen unidades de energía, la entalpía también las tiene. Además, E, P y V son funciones de estado, es decir, los cambios en $(E + PV)$ dependen sólo de los estados inicial y final. Por tanto, el cambio en H, o ΔH, también depende sólo de los estados inicial y final, es decir, H es una función de estado.

Para cualquier proceso, el cambio de entalpía de acuerdo con la ecuación (6.6) está dado por

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV) \quad (6.7)$$

Si la presión se mantiene constante, entonces

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \quad (6.8)$$

Si se compara la ecuación (6.8) con la ecuación (6.5), podemos ver que para un proceso a presión constante, $q_p = \Delta H$. Una vez más, aunque q no es una función de estado, el cambio de calor a presión constante es igual a ΔH debido a que la "trayectoria" está definida y en consecuencia puede tener sólo un valor específico.

Ahora tenemos dos cantidades: ΔE y ΔH, que se pueden asociar a una reacción. Si ésta ocurre en condiciones de volumen constante, entonces el cambio de calor, q_v, es igual a ΔE. Por otro lado, cuando la reacción se realiza a presión constante, el cambio de calor, q_p, es igual a ΔH.

En la sección 6.5 analizaremos formas de medir los cambios de calor a volumen y presión constantes.

Entalpía de las reacciones

Debido a que la mayoría de las reacciones son procesos a presión constante, podemos igualar el cambio de calor en estos casos con el cambio de entalpía. Para cualquier reacción del tipo

$$\text{reactivos} \longrightarrow \text{productos}$$

definimos el cambio en entalpía, denominada la ***entalpía de reacción***, $\boldsymbol{\Delta H}$, como la *diferencia entre las entalpías de los productos y las entalpías de los reactivos*:

$$\Delta H = H(\text{productos}) - H(\text{reactivos}) \quad (6.9)$$

La entalpía de una reacción puede ser positiva o negativa, según el proceso. Para un proceso endotérmico (el sistema absorbe calor de los alrededores), ΔH es positivo (es decir, $\Delta H > 0$). Para un proceso exotérmico (el sistema libera calor hacia los alrededores), ΔH es negativo (es decir, $\Delta H < 0$).

Una analogía del cambio de entalpía es el cambio en el capital de una cuenta bancaria. Suponga que su capital inicial es de 100 dólares. Después de una transacción (de depósito o de retiro), el cambio en el capital bancario, ΔX, está dado por

Esta analogía supone que no se sobregirará de su cuenta bancaria. La entalpía de una sustancia no puede ser negativa.

$$\Delta X = X_{\text{final}} - X_{\text{inicial}}$$

en donde X representa el capital bancario. Si deposita 80 dólares en la cuenta, entonces ΔX = \$180 – \$100 = \$80. Esto corresponde a una reacción endotérmica. (El aumento del capital es igual al aumento de la entalpía del sistema.) Por otra parte, un retiro de 60 dólares significa que ΔX = \$40 – \$100 = –\$60. El signo negativo de ΔX significa que ha disminuido el capital. De igual forma, un valor negativo de ΔH significa una disminución de la entalpía del sistema como resultado de un proceso exotérmico. La diferencia entre esta analogía y la ecuación (6.9) radica en que, si bien siempre se conoce el capital bancario exacto, no hay forma de conocer la entalpía individual de productos y reactivos. En la práctica sólo es posible medir la *diferencia* de sus valores.

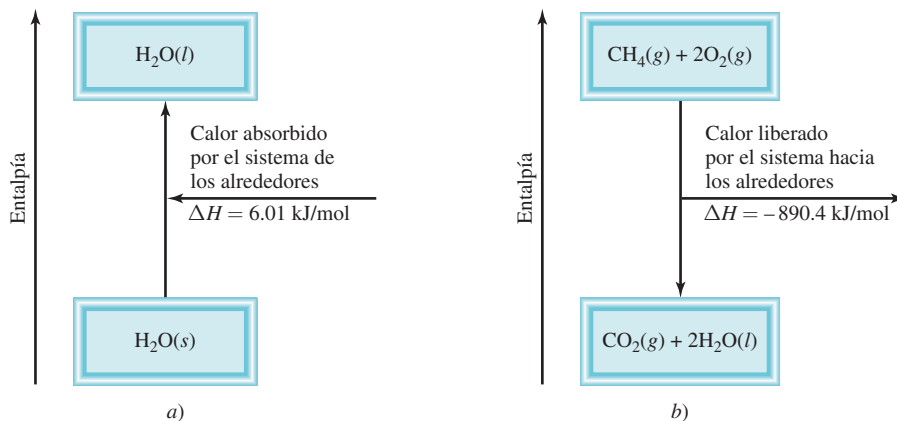
Ahora aplicaremos la idea de los cambios de entalpía a dos procesos comunes, el primero implica un cambio físico y el segundo, un cambio químico.

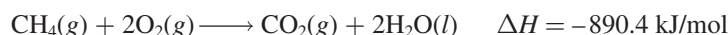
Ecuaciones termoquímicas

A 0°C y 1 atm de presión, el hielo se funde para formar agua líquida. Las mediciones han demostrado que por cada mol de hielo que se convierte en agua líquida bajo dichas condiciones, el sistema (hielo) absorbe 6.01 kilojoules (kJ) de energía. Debido a que la presión es constante, el cambio de calor es igual al cambio de entalpía ΔH. Además, éste es un proceso endotérmico, como es de esperarse para un cambio que absorbe energía como es la fusión del hielo [figura 6.6*a*)]. Por tanto, ΔH es una cantidad positiva. La ecuación para este cambio físico es

$$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H = 6.01 \text{ kJ/mol}$$

El término “por mol” en la unidad para ΔH significa que éste es el cambio de entalpía *por mol en la reacción (o proceso) como está escrita*, es decir, cuando 1 mol de hielo se convierte en 1 mol de agua líquida.

Figura 6.6 *a*) La fusión de 1 mol de hielo a 0ºC (proceso endotérmico) provoca un incremento en la entalpía del sistema de 6.01 kJ. *b*) La combustión de 1 mol de metano en oxígeno gaseoso (un proceso exotérmico) da como resultado una disminución de la entalpía del sistema de 890.4 kJ. Las partes *a*) y *b*) no están dibujadas a la misma escala.

Como otro ejemplo, considere la combustión del metano (CH_4), el principal componente del gas natural:

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l) \qquad \Delta H = -890.4 \text{ kJ/mol}$$

Por experiencia sabemos que la combustión del gas natural libera calor hacia los alrededores, por lo que se trata de un proceso exotérmico. En condiciones de presión constante este cambio de calor es igual al cambio de entalpía y ΔH debe tener un signo negativo [figura 6.6*b*)]. Una vez más, la unidad "por mol de reacción" para ΔH significa que cuando un 1 mol de CH_4 reacciona con dos moles de O_2 para producir 1 mol de CO_2 y 2 moles de H_2O líquida, se liberan 890.4 kJ de energía calorífica a los alrededores. Es importante recordar que el valor ΔH no se refiere a un reactivo o producto en particular. Simplemente significa que el valor mencionado de ΔH se refiere a todas las especies que reaccionan en cantidades molares. Por tanto, se pueden crear los siguientes factores de conversión:

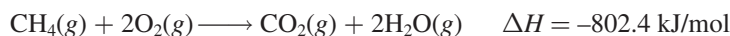
$$\frac{-890.4 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } CH_4} \qquad \frac{-890.4 \text{ kJ}}{2 \text{ moles } O_2} \qquad \frac{-890.4 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } CO_2} \qquad \frac{-890.4 \text{ kJ}}{2 \text{ moles } H_2O}$$

Metano gaseoso quemándose en un mechero de Bunsen.

Expresar ΔH en unidades de kJ/mol (en vez de sólo kJ) se ajusta a la convención estándar; su mérito se observará cuando continuemos en el estudio de la termodinámica en el capítulo 18.

Las ecuaciones que representan la fusión del hielo y la combustión del metano son ejemplos de ***ecuaciones termoquímicas***, que *muestran tanto los cambios de entalpía como las relaciones de masa*. Es esencial especificar una ecuación balanceada cuando se aluda al cambio de entalpía de una reacción. La siguiente guía es de utilidad para escribir e interpretar las ecuaciones termoquímicas:

1. Cuando escribimos ecuaciones termoquímicas debemos especificar siempre los estados físicos de todos los reactivos y productos, debido a que esto ayuda a determinar los cambios reales de entalpía. Por ejemplo, en la ecuación de la combustión de metano, si mostramos el vapor de agua y no el agua líquida como producto,

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g) \qquad \Delta H = -802.4 \text{ kJ/mol}$$

el cambio de entalpía sería de –802.4 kJ y no –890.4 kJ debido a que necesitamos 88.0 kJ para convertir 2 moles de agua líquida en vapor de agua; es decir,

$$2H_2O(l) \longrightarrow 2H_2O(g) \qquad \Delta H = 88.0 \text{ kJ/mol}$$

Observe que H es una cantidad prolongada.

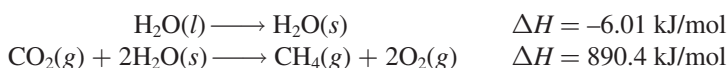
2. Si multiplicamos ambos lados de una ecuación termoquímica por un factor n, entonces ΔH también debe cambiar por el mismo factor. Regresando a la fusión del hielo

$$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H = 6.01 \text{ kJ/mol}$$

Si multiplicamos toda la ecuación por 2; es decir, si establecemos $n = 2$, entonces

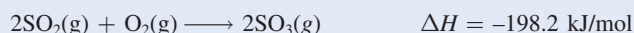
$$2H_2O(s) \longrightarrow 2H_2O(l) \qquad \Delta H = 2(6.01 \text{ kJ/mol}) = 12.0 \text{ kJ/mol}$$

3. Cuando invertimos una ecuación, cambiamos los papeles de reactivos y productos. Como consecuencia, la magnitud de ΔH para la ecuación se mantiene igual, pero cambia el signo. Por ejemplo, si una reacción consume energía térmica de sus alrededores (es decir, es endotérmica), entonces la reacción hacia la izquierda debe liberar energía térmica hacia sus alrededores (es decir, debe ser exotérmica) y la expresión del cambio de entalpía también debe cambiar su signo. Así, al invertir la fusión del hielo y la combustión del metano, las ecuaciones termoquímicas son

$$H_2O(l) \longrightarrow H_2O(s) \qquad \Delta H = -6.01 \text{ kJ/mol}$$
$$CO_2(g) + 2H_2O(s) \longrightarrow CH_4(g) + 2O_2(g) \qquad \Delta H = 890.4 \text{ kJ/mol}$$

y lo que era un proceso endotérmico se convierte en un proceso exotérmico, y viceversa.

EJEMPLO 6.3

Dada la ecuación termoquímica

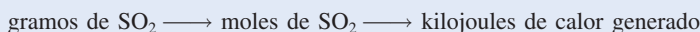
$$2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g) \qquad \Delta H = -198.2 \text{ kJ/mol}$$

calcule el calor emitido cuando 87.9 g de SO_2 (masa molar = 64.07 g/mol) se convierte en SO_3.

Estrategia La ecuación termoquímica muestra que por cada 2 moles de SO_2 que reaccionan, se desprenden 198.2 kJ de calor (observe el signo negativo). Por tanto, el factor de conversión es

$$\frac{-198.2 \text{ kJ}}{2 \text{ moles } SO_2}$$

¿Cuántos moles de SO_2 hay en 87.9 g de SO_2? ¿Cuál es el factor de conversión entre gramos y moles?

Solución Primero, debemos calcular el número de moles de SO_2 en 87.9 g de compuesto y después hallar el número de kilojoules que produjo la reacción exotérmica. La secuencia de las conversiones es:

$$\text{gramos de } SO_2 \longrightarrow \text{moles de } SO_2 \longrightarrow \text{kilojoules de calor generado}$$

Por tanto, el cambio de entalpía de esta reacción está dado por

$$\Delta H = 87.9 \cancel{\text{g } SO_2} \times \frac{1 \cancel{\text{mol } SO_2}}{64.07 \cancel{\text{g } SO_2}} \times \frac{-198.2 \text{ kJ}}{2 \cancel{\text{moles } SO_2}} = -136 \text{ kJ}$$

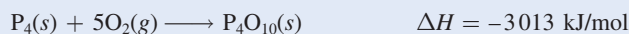
y el calor liberado a los alrededores es de 136 kJ.

(*continúa*)

Verificación Como 87.9 g es menos que el doble de la masa molar de SO_2 (2 × 64.07 g) como se muestra en la ecuación termoquímica anterior, esperamos que el calor liberado sea menor que 198.2 kJ.

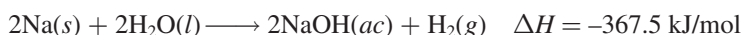
Problema similar: 6.26.

Ejercicio de práctica Calcule el calor emitido cuando se queman 266 g de fósforo blanco (P_4) en aire, de acuerdo con la ecuación

$$P_4(s) + 5O_2(g) \longrightarrow P_4O_{10}(s) \qquad \Delta H = -3013 \text{ kJ/mol}$$

Comparación entre ΔH y ΔE

¿Qué relación hay entre ΔH y ΔE en un proceso? Para saberlo, podemos considerar la reacción entre el sodio metálico y el agua:

$$2Na(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2NaOH(ac) + H_2(g) \quad \Delta H = -367.5 \text{ kJ/mol}$$

El sodio reacciona con agua para formar hidrógeno gaseoso.

Esta ecuación termoquímica establece que cuando dos moles de sodio reaccionan con un exceso de agua, se desprenden 367.5 kJ de calor. Observe que uno de los productos es hidrógeno gaseoso, el cual debe empujar al aire para ingresar a la atmósfera. En consecuencia, una parte de la energía producida por la reacción se utiliza para realizar el trabajo de empujar un volumen de aire (ΔV) contra la presión atmosférica (P) (figura 6.7). Para calcular el cambio en energía interna reorganizamos la ecuación (6.8) de la siguiente manera:

$$\Delta E = \Delta H - P\Delta V$$

Recuerde que 1 L · atm = 101.3 J.

Si suponemos una temperatura de 25ºC e ignoramos el pequeño cambio en el volumen de la disolución, podemos demostrar que el volumen de 1 mol de H_2 gaseoso a 1.0 atm y 298 K es de 24.5 L, de manera que $-P\Delta V = -24.5$ L · atm o –2.5 kJ. Finalmente,

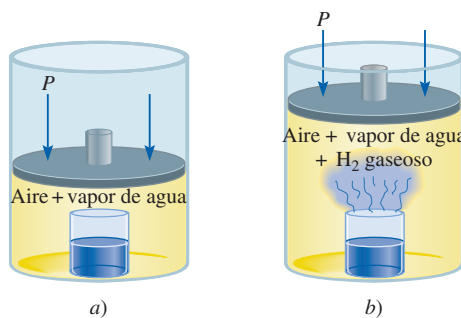
$$\begin{aligned}\Delta E &= -367.5 \text{ kJ/mol} - 2.5 \text{ kJ/mol}\\ &= -370.0 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Para reacciones que no producen un cambio en el número de moles de gases de reactivos a productos [por ejemplo, $H_2(g) + F_2(g) \longrightarrow 2HF(g)$], $\Delta E = \Delta H$.

Este cálculo muestra que ΔE y ΔH son aproximadamente lo mismo. La razón de que el valor de ΔH sea más pequeño que el de ΔE en magnitud es que una parte de la energía interna liberada se usa para realizar el trabajo de expansión del gas, por lo que se desprende menos calor. Para reacciones que no implican gases, el valor de ΔV por lo general es muy pequeño, de manera que ΔE es prácticamente igual a ΔH.

Otra forma de calcular el cambio de energía interna de una reacción gaseosa es suponer un comportamiento de gas ideal y temperatura constante. En este caso,

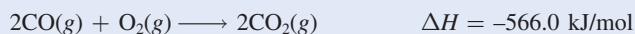
$$\begin{aligned}\Delta E &= \Delta H - \Delta(PV)\\ &= \Delta H - \Delta(nRT)\\ &= \Delta H - RT\Delta n \end{aligned} \qquad (6.10)$$

Figura 6.7 *a*) Vaso de precipitados dentro de un cilindro tapado con un pistón móvil. La presión interior es igual a la presión atmosférica. *b*) A medida que el sodio metálico reacciona con el agua, el hidrógeno gaseoso generado empuja el pistón hacia arriba (realizando un trabajo sobre los alrededores) hasta que la presión interior de nuevo iguala a la exterior.

donde Δn se define como

$$\Delta n = \text{número de moles de productos gaseosos} - \text{número de moles de reactivos gaseosos.}$$

EJEMPLO 6.4

Calcule el cambio en la energía interna cuando 2 moles de CO se convierten en 2 moles de CO_2 a 1 atm y 25°C.

$$2CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) \qquad \Delta H = -566.0 \text{ kJ/mol}$$

Estrategia Tenemos la información del cambio de entalpía, ΔH, para la reacción y se nos pide calcular el cambio en la energía interna, ΔE. Por tanto, necesitamos la ecuación (6.10). ¿Cuál es el cambio en el número de moles de los gases? ΔH se da en kilojoules, así ¿qué unidades se deben utilizar para R?

Solución A partir de la ecuación química podemos observar que 3 moles de gases se convierten en 2 moles de gases, de manera que

$$\begin{aligned}\Delta n &= \text{número de moles del producto gaseoso} - \text{número de moles de los reactivos gaseosos}\\ &= 2 - 3\\ &= -1\end{aligned}$$

Usando 8.314 J/K · mol para R y T = 298 K en la ecuación (6.10), escribimos

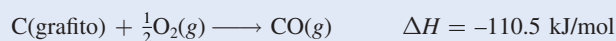
$$\begin{aligned}\Delta E &= \Delta H - RT\Delta n\\ &= -566.0 \text{ kJ/mol} - (8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) \frac{1 \text{ kJ}}{1\,000 \text{ J}} (298 \text{ K})(-1)\\ &= -563.5 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Verificación Si se sabe que el sistema de reactivos gaseosos experimenta una compresión (de 3 a 2 moles), ¿es razonable tener $\Delta H > \Delta E$ en magnitud?

Ejercicio de práctica ¿Cuál es el valor de ΔE para la formación de 1 mol de CO a 1 atm y 25°C?

$$\text{C(grafito)} + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g) \qquad \Delta H = -110.5 \text{ kJ/mol}$$

El monóxido de carbono se quema en el aire para formar dióxido de carbono.

Problema similar: 6.27.

Revisión de conceptos

¿Cuál de los siguientes procesos a presión constante tiene la menor diferencia entre ΔE y ΔH?

a) agua $\longrightarrow$ vapor de agua
b) agua $\longrightarrow$ hielo
c) hielo $\longrightarrow$ vapor de agua

6.5 Calorimetría

En el laboratorio, los cambios de calor de los procesos físicos y químicos se miden con un *calorímetro*, recipiente cerrado diseñado específicamente para este propósito. Nuestra discusión acerca de la ***calorimetría***, la *medición de los cambios de calor*, dependerá de la comprensión de los conceptos de calor específico y capacidad calorífica, por lo cual se considerarán en primer término.

TABLA 6.2

Calor específico de algunas sustancias comunes

Sustancia	Calor específico (J/g · °C)
Al	0.900
Au	0.129
C (grafito)	0.720
C (diamante)	0.502
Cu	0.385
Fe	0.444
Hg	0.139
H_2O	4.184
C_2H_5OH (etanol)	2.46

Calor específico y capacidad calorífica

El ***calor específico (s)*** de una sustancia es la *cantidad de calor que se requiere para elevar un grado Celsius la temperatura de un gramo de la sustancia*. Sus unidades son J/g · ºC. La ***capacidad calorífica (C)*** de una sustancia es la *cantidad de calor que se requiere para elevar un grado Celsius la temperatura de determinada cantidad de la sustancia*. Sus unidades son J/ºC. El calor específico es una propiedad intensiva, en tanto que la capacidad calorífica es una propiedad extensiva. La relación entre capacidad calorífica y calor específico de una sustancia suele ser

$$C = ms \tag{6.11}$$

donde m es la masa de la sustancia en gramos. Por ejemplo, el calor específico del agua es 4.184 J/g · ºC, y la capacidad calorífica de 60.0 g de agua es

$$(60.0 \text{ g})\,(4.184 \text{ J/g} \cdot {}^\circ\text{C}) = 251 \text{ J/}^\circ\text{C}$$

En la tabla 6.2 se muestra el calor específico de algunas sustancias comunes.

Si conocemos el calor específico y la cantidad de una sustancia, entonces el cambio en la temperatura de la muestra (Δt) indicará la cantidad de calor (q) que se ha absorbido o liberado en un proceso en particular. Las ecuaciones para calcular el cambio de calor están dadas por

$$q = ms\Delta t \tag{6.12}$$

$$q = C\Delta t \tag{6.13}$$

donde Δt es el cambio de la temperatura:

$$\Delta t = t_{\text{final}} - t_{\text{inicial}}$$

La convención para el signo de q es igual que para el cambio de entalpía; q es positivo para procesos endotérmicos, y negativo para procesos exotérmicos.

EJEMPLO 6.5

Una muestra de 466 g de agua se calienta desde 8.50 hasta 74.60ºC. Calcule la cantidad de calor (en kilojoules) absorbido por el agua.

Estrategia Conocemos la cantidad de agua y su calor específico. Con esta información y la elevación de la temperatura podemos calcular la cantidad de calor absorbido (q).

Solución Con la ecuación (6.12) escribimos

$$\begin{aligned} \Delta q &= ms\Delta t \\ &= (466 \text{ g})\,(4.184 \text{ J/g} \cdot {}^\circ\text{C})\,(74.60^\circ\text{C} - 8.50^\circ\text{C}) \\ &= 1.29 \times 10^5 \text{ j} \times \frac{1 \text{ kJ}}{1\,000 \text{ J}} \\ &= 129 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Verificación Las unidades g y ºC se cancelan, y queda la unidad kJ deseada. Debido a que el agua absorbe calor de los alrededores, el signo es positivo.

Problema similar: 6.33.

Ejercicio de práctica Una barra de hierro cuya masa es de 869 g se enfría a partir de 94 a 5°C. Calcule la cantidad de calor liberada (en kilojoules) por el metal.

Calorimetría a volumen constante

El calor de combustión por lo general se mide colocando una masa conocida de un compuesto en un recipiente de acero, llamado *bomba calorimétrica a volumen constante*, que se llena con oxígeno aproximadamente a 30 atm de presión. La bomba cerrada se sumerge en una cantidad conocida de agua, como se muestra en la figura 6.8. La muestra se enciende eléctricamente y el calor producido por la reacción de combustión se calcula con exactitud registrando el aumento en la temperatura del agua. El calor liberado por la muestra es absorbido por el agua y por el calorímetro. El diseño especial de la bomba calorimétrica permite suponer que no hay pérdida de calor (o de masa) hacia los alrededores durante el tiempo en que se realizan las mediciones. Como consecuencia, se dice que la bomba calorimétrica y el agua en la cual se sumerge constituyen un sistema aislado. Debido a que no entra ni sale calor del sistema durante el proceso, el cambio de calor del sistema ($q_{sistema}$) debe ser cero y podemos escribir

El término "volumen constante" se refiere al volumen del recipiente, que no cambia durante la reacción. Observe que el recipiente permanece intacto después de la medición. El término "bomba calorimétrica" denota la naturaleza explosiva de la reacción (en escala pequeña) en presencia de exceso de oxígeno gaseoso.

$$\begin{aligned} q_{sistema} &= q_{cal} + q_{reac} \\ &= 0 \end{aligned} \tag{6.14}$$

donde q_{cal} y q_{reac} son los cambios de calor del calorímetro y la reacción, respectivamente. Así,

$$q_{reac} = -q_{cal} \tag{6.15}$$

Para calcular q_{cal} necesitamos conocer la capacidad calorífica del calorímetro (C_{cal}) y el aumento en la temperatura, que es

Observe que C_{cal} comprende tanto la bomba como el agua circundante.

$$q_{cal} = C_{cal}\Delta t \tag{6.16}$$

La cantidad C_{cal} se calibra mediante la combustión de una sustancia cuyo calor de combustión se conoce con exactitud. Por ejemplo, se sabe que la combustión de 1 g de ácido benzoico

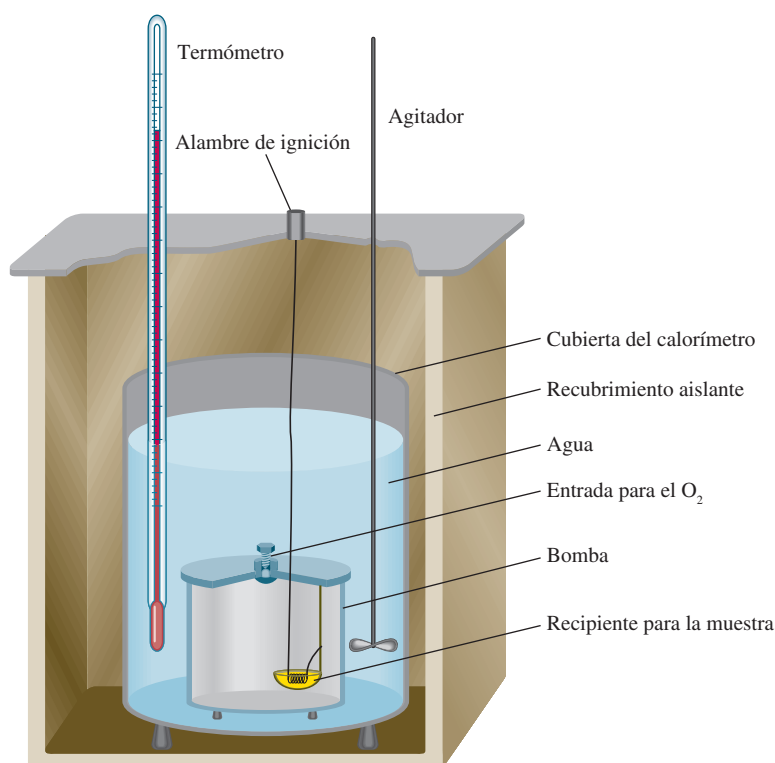



Figura 6.8 Bomba calorimétrica a volumen constante. El calorímetro se llena con oxígeno gaseoso antes de colocarse en la cubeta. La muestra se enciende eléctricamente, y el calor producido por la reacción se puede determinar con exactitud mediante la medición del incremento en la temperatura en una cantidad conocida del agua circundante.

(C_6H_5COOH) libera 26.42 kJ de calor. Si el aumento en la temperatura es de 4.673ºC, entonces la capacidad calorífica del calorímetro está dada por

Observe que aunque la reacción de combustión es exotérmica, q_{cal} es una cantidad positiva, pues representa el calor que absorbe el calorímetro.

$$C_{cal} = \frac{q_{cal}}{t} = \frac{26.42 \text{ kJ}}{4.673°\text{C}} = 5.654 \text{ kJ}/°\text{C}$$

Una vez que se ha determinado C_{cal}, el calorímetro se puede utilizar para medir el calor de la combustión de otras sustancias.

Como en una bomba calorimétrica las reacciones ocurren en condiciones de volumen constante y no de presión constante, los cambios de calor *no* corresponden al cambio de entalpía ΔH (vea la sección 6.4). Es posible corregir los cambios de calor medidos de forma que correspondan a los valores de ΔH, pero debido a que en general la corrección es muy pequeña, no analizaremos los detalles del procedimiento de corrección. Finalmente, es interesante observar que el contenido energético de los alimentos y de los combustibles (usualmente expresados en calorías, donde 1 cal = 4.184 J) se miden con calorímetros a volumen constante.

$C_{10}H_8$

EJEMPLO 6.6

Una muestra de 1.435 g de naftaleno ($C_{10}H_8$), una sustancia de olor penetrante que se utiliza en los repelentes contra polillas, se quema en una bomba calorimétrica a volumen constante. Como consecuencia, la temperatura del agua se eleva de 20.28 a 25.95ºC. Si la capacidad calorífica de la bomba más el agua fue de 10.17 kJ/ºC, calcule el calor de combustión del naftaleno sobre una base molar; es decir, encuentre el calor de combustión molar.

Estrategia Se conocen la capacidad calorífica y el aumento de la temperatura, ¿cómo calculamos el calor absorbido por el calorímetro? ¿Cuál es el calor que generó la combustión de 1.435 g de naftaleno? ¿Cuál es el factor de conversión entre gramos y moles de naftaleno?

Solución El calor absorbido por la bomba y el agua es igual al producto de la capacidad calorífica y el cambio de temperatura. Con base en la ecuación (6.16) y suponiendo que no se ha perdido calor hacia los alrededores, escribimos

$$\begin{aligned} q_{cal} &= C_{cal}\Delta t \\ &= (10.17 \text{ kJ}/°\text{C})(25.95°\text{C} - 20.28°\text{C}) \\ &= 57.66 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Debido a que $q_{sist} = q_{cal} + q_{reac} = 0$, $q_{cal} = -q_{reac}$. El cambio de calor de la reacción es de –57.66 kJ. Éste es el calor asociado a la combustión de 1.435 g de $C_{10}H_8$, por tanto, podemos escribir el factor de conversión como

$$\frac{-57.66 \text{ kJ}}{1.435 \text{ g } C_{10}H_8}$$

La masa molar del naftaleno es de 128.2 g, de manera que el calor de combustión de 1 mol de naftaleno es

$$\begin{aligned} \text{calor molar de combustión} &= \frac{-57.66 \text{ kJ}}{1.435 \cancel{\text{g } C_{10}H_8}} \times \frac{128.2 \cancel{\text{g } C_{10}H_8}}{1 \text{ mol } C_{10}H_8} \\ &= -5.151 \times 10^3 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

(*continúa*)

Verificación Sabiendo que la reacción de combustión es exotérmica y que la masa molar del naftaleno es mucho mayor que 1.4 g, ¿la respuesta es razonable? En las condiciones de la reacción, ¿puede el cambio de calor (–57.66 kJ) equipararse con el cambio de entalpía de la reacción?

Problema similar: 6.37.

Ejercicio de práctica Una muestra de 1.922 g de metanol (CH_3OH) se quemó en una bomba calorimétrica a volumen constante. Como consecuencia, la temperatura del agua se elevó 4.20ºC. Si la cantidad de agua que rodea al calorímetro fue de 10.4 kJ/ºC calcule el calor molar de combustión del metanol.

Calorimetría a presión constante

Un dispositivo más sencillo que el calorímetro a volumen constante, utilizado para determinar los cambios de calor en reacciones diferentes a la combustión, es el calorímetro a presión constante. De manera simple, un calorímetro a presión constante se puede construir con dos vasos desechables de espuma de poliuretano, como se muestra en la figura 6.9. Este dispositivo mide el efecto del calor de una gran cantidad de reacciones, como neutralizaciones ácido-base y calores de disolución y dilución. Debido a que la presión es constante, el cambio de calor para el proceso (q_{reac}) es igual al cambio de entalpía (ΔH). Como en el caso del calorímetro a volumen constante, consideramos al calorímetro como sistema aislado. Además, la pequeña capacidad calorífica de los vasos de espuma de poliuretano es insignificante en los cálculos. En la tabla 6.3 se muestran algunas reacciones estudiadas con el calorímetro a presión constante.

Figura 6.9 Calorímetro a presión constante elaborado con dos vasos desechables de espuma de poliuretano. El vaso exterior ayuda a aislar la mezcla en reacción de los alrededores. Se mezclan cuidadosamente en el calorímetro volúmenes conocidos de dos disoluciones que contienen los reactivos a la misma temperatura. El calor que se produce o absorbe debido a la reacción se puede determinar al medir el cambio en la temperatura.

EJEMPLO 6.7

Una granalla de plomo (Pb) con una masa de 26.47 g a 89.98ºC se colocó en un calorímetro a presión constante de capacidad calorífica insignificante que contenía 100.0 mL de agua. La temperatura del agua se elevó de 22.50 a 23.17ºC. ¿Cuál es el calor específico de la granalla de plomo?

Estrategia A continuación se presenta un diagrama de las condiciones iniciales y finales:

(*continúa*)

TABLA 6.3 Calores de algunas reacciones típicas, medidos a presión

Tipo de reacción	Ejemplo	ΔH (kJ/mol)
Calor de neutralización	$HCl(ac) + NaOH(ac) \longrightarrow NaCl(ac) + H_2O(l)$	–56.2
Calor de ionización	$H_2O(l) \longrightarrow H^+(ac) + OH^-(ac)$	56.2
Calor de fusión	$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l)$	6.01
Calor de vaporización	$H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g)$	44.0*
Calor de reacción	$MgCl_2(s) + 2Na(l) \longrightarrow 2NaCl(s) + Mg(s)$	–180.2

* Medido a 25ºC. A 100ºC, el valor es de 40.79 kJ.

Conocemos las masas del agua y de la granalla de plomo, así como la temperatura inicial y final. Suponiendo que no se pierde calor a los alrededores, podemos igualar la pérdida de calor de la granalla de plomo con el calor ganado por el agua. Conociendo el calor específico del agua podemos calcular entonces el calor específico del plomo.

Solución Si se considera al calorímetro como un sistema aislado (no se transfiere calor a los alrededores), podemos escribir

$$q_{Pb} + q_{H_2O} = 0$$

o

$$q_{Pb} = -q_{H_2O}$$

El calor que el agua ganó está dado por

$$q_{H_2O} = ms\Delta t$$

donde m y s son la masa y el calor específico y $\Delta t = t_{final} - t_{inicial}$. Por tanto,

$$\begin{aligned} q_{H_2O} &= (100.0 \text{ g})(4.184 \text{ J/g} \cdot °\text{C})(23.17°\text{C} - 22.50°\text{C}) \\ &= 280.3 \text{ J} \end{aligned}$$

Como la pérdida de calor por parte de la granalla de plomo es igual al calor que ganó el agua, entonces $q_{Pb} = -280.3$ J. Para encontrar el valor del calor específico del Pb escribimos

$$\begin{aligned} \Delta q_{Pb} &= ms\Delta t \\ -280.3 \text{ J} &= (26.47\text{g})\,(s)\,(23.17°\text{C} - 89.98°\text{C}) \\ s &= 0.158 \text{ J/g} \cdot °\text{C} \end{aligned}$$

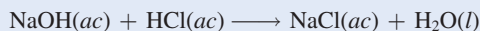
Verificación El calor específico cae dentro de los valores para los metales que se muestran en la tabla 6.2.

Problema similar: 6.82.

Ejercicio de práctica Una bola de acero inoxidable de 30.14 g a 117.82ºC se coloca en un calorímetro a presión constante que contiene 120.0 mL de agua a 18.44ºC. Si el calor específico de la bola es de 0.474 J/g · °C calcule la temperatura final del agua. Suponga que el calorímetro tiene una capacidad calorífica insignificante.

EJEMPLO 6.8

Una muestra de 1.00×10^2 mL de HCl 0.500 M se mezcla con 1.00×10^2 mL de NaOH 0.500 M en un calorímetro a presión constante de capacidad calorífica insignificante. La temperatura inicial de las disoluciones de HCl y NaOH es la misma, 22.50°C, y la temperatura final de la mezcla es de 25.86°C. Calcule el cambio de calor de la reacción de neutralización sobre una base molar

$$\text{NaOH}(ac) + \text{HCl}(ac) \longrightarrow \text{NaCl}(ac) + \text{H}_2\text{O}(l)$$

Suponga que las densidades y calores específicos de las disoluciones son iguales que las del agua (1.00 g/mL y 4.184 J/g · °C, respectivamente).

Estrategia Debido a que la temperatura aumentó, la reacción es exotérmica. ¿Cómo se calcula el calor absorbido por la combinación de disoluciones? ¿Cuál es el calor de la reacción? ¿Cuál es el factor de conversión para expresar el calor de reacción sobre una base molar?

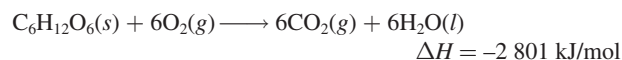
Solución Suponiendo que no hay pérdida de calor hacia los alrededores, $q_{sist} = q_{disol} + q_{reac} = 0$, por lo que $q_{reac} = -q_{disol}$, donde q_{disol} es el calor absorbido por la disolución combinada. Como la densidad de la disolución es de 1.00 g/mL, la masa de 100 mL de la disolución es de 100 g. Así

(*continúa*)

QUÍMICA *en acción*

Valores energéticos de los alimentos y otras sustancias

Los alimentos que ingerimos se descomponen, o metabolizan, en etapas mediante un grupo de complejas moléculas biológicas conocidas como enzimas. La mayor parte de la energía liberada en cada etapa se utiliza para el funcionamiento y crecimiento del organismo. Un aspecto interesante del metabolismo es que el cambio global en la energía es el mismo que en el proceso de combustión. Por ejemplo, el cambio total de entalpía para la conversión de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) a dióxido de carbono y agua es el mismo, ya sea si la sustancia se quema en el aire o se digiere en nuestro cuerpo:

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) \longrightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l) \qquad \Delta H = -2\ 801 \text{ kJ/mol}$$

La diferencia importante entre metabolismo y combustión es que ésta por lo general es un proceso a alta temperatura y en una sola etapa. Como consecuencia, gran parte de la energía liberada por la combustión se pierde en los alrededores.

Los alimentos tienen diferente composición y por tanto distinto contenido energético. El contenido energético de los alimentos se mide por lo general en calorías. La *caloría* (*cal*) no es una unidad de energía del SI y equivale a 4.184 J:

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$

No obstante, en el contexto de la nutrición, cuando hablamos de caloría (algunas veces llamada "gran caloría") en realidad nos referimos a una *kilocaloría*; es decir,

$$1 \text{ Cal} = 1\ 000 \text{ cal} = 4\ 184 \text{ J}$$

Observe que el uso de la "C" mayúscula representa a la "gran caloría".

La bomba calorimétrica que se describió en la sección 6.5 es perfectamente adecuada para medir el contenido energético, o "valor energético", de los alimentos. Los valores energéticos no son otra cosa sino las entalpías de combustión (vea la tabla). Con el fin de analizarlos en una bomba calorimétrica, los alimentos deben secarse primero debido a que la mayoría contienen una cantidad considerable de agua. Dado que, por lo general, no se conoce la composición de los alimentos, los valores energéticos se expresan en términos de kJ/g en vez de kJ/mol.

Valor energético de alimentos y algunos combustibles comunes

Sustancia	$\Delta H_{\text{combustión}}$ (kJ/g)
Manzana	–2
Carne de res	–8
Cerveza	–1.5
Pan	–11
Mantequilla	–34
Queso	–18
Huevos	–6
Leche	–3
Patatas	–3
Carbón	–35
Hulla	–30
Gasolina	–34
Queroseno	–37
Gas natural	–50
Madera	–20

Datos nutricionales
Tamaño de la porción 6 galletas (28 g)
Porciones por paquete, aprox. 11

Cantidad por porción	
Calorías 120	Calorías por grasa 30
	% de consumo diario*
Grasa total 4 g	6%
Grasas saturadas 0.5 g	4%
Grasas polinsaturadas 0 g	
Grasas monoinsaturadas 1 g	
Colesterol 5 mg	2%
Sodio 105 mg	4%
Carbohidratos totales 20 g	7%
Fibra dietética menor a 1 g	2%
Azúcares 7 g	
Proteínas 2 g	

Las etiquetas en los paquetes de los alimentos revelan el contenido calórico del alimento que contienen.

$$\begin{aligned} q_{disol} &= ms\Delta t \\ &= (1.00 \times 10^2\,g + 1.00 \times 10^2\,g)(4.184\ J/g \cdot {}^\circ C)(25.86^\circ C - 22.50^\circ C) \\ &= 2.81 \times 10^3\ J \\ &= 2.81\ kJ \end{aligned}$$

Dado que $q_{reac} = -q_{disol}$, $q_{reac} = -2.81$ kJ.

A partir de las molaridades dadas, el número de moles de HCl como de NaOH en disolución es 1.00×10^2 mL de disolución es

$$\frac{0.500\ mol}{1\ L} \times 0.100\ L = 0.0500\ mol$$

Por tanto, el calor de neutralización cuando 1.00 mol de HCl reacciona con 1.00 mol de NaOH es

$$\text{calor de neutralización} = \frac{-2.81\ kJ}{0.0500\ mol} = -56.2\ kJ/mol$$

Verificación ¿El signo corresponde con la naturaleza de la reacción? En estas condiciones de reacción, ¿el cambio de calor puede igualar al cambio de entalpía?

Problema similar: 6.38.

Ejercicio de práctica Una muestra de 4.00×10^2 mL de HNO_3 0.600 *M* se mezcla con 4.00×10^2 mL de $Ba(OH)_2$ 0.300 *M* en un calorímetro a presión constante, que tiene una capacidad calorífica insignificante. La temperatura inicial de ambas disoluciones es la misma, 18.46ºC. ¿Cuál será la temperatura final de la disolución? (Utilice el resultado del ejemplo 6.8 para el cálculo.)

Revisión de conceptos

Una muestra de 1 g de Al y una muestra de 1 g de Fe se calientan de 40 a 100°C. ¿Qué metal absorberá la mayor cantidad de calor?

6.6 Entalpía estándar de formación y de reacción

Hasta ahora hemos aprendido que podemos determinar el cambio de entalpía de una reacción midiendo el calor absorbido o liberado (a presión constante). A partir de la ecuación (6.9) observamos que ΔH también se calcula si conocemos las entalpías reales de todos los reactivos y productos. Sin embargo, como ya se ha mencionado, no es posible medir el valor *absoluto* de entalpía de una sustancia. Sólo se determinan valores *relativos* con respecto a una referencia arbitraria. Esto es semejante al problema de los geógrafos que tratan de establecer la altura de montañas y valles. En vez de desarrollar una escala de altura "absoluta" (¿probablemente basada en la longitud desde el centro de la Tierra?), de común acuerdo, todas las alturas y depresiones geográficas se expresan tomando como referencia el nivel del mar, referencia arbitraria que se define como altura de "cero" metros o pies. De manera semejante, los químicos han acordado un punto de referencia arbitrario para la entalpía.

El punto de referencia "a nivel del mar" para todas las expresiones de entalpía recibe el nombre de ***entalpía estándar de formación*** (ΔH_f°). Se dice que las sustancias están en ***estado estándar*** a 1 atm,[3] de ahí el término de "entalpía estándar". El exponente "o" representa las con-

[3] En termodinámica, la presión estándar se define como 1 bar, donde 1 bar = 10^5 Pa = 0.987 atm. Como 1 bar difiere de 1 atm sólo por 1.3%, continuaremos utilizando 1 atm como la presión estándar. Observe que el punto de fusión y el punto de ebullición de una sustancia están definidos en términos de 1 atm.

diciones estándar (1 atm), y el subíndice "f" significa formación. Por convención, la *entalpía estándar de formación de cualquier elemento en su forma más estable es cero*. Considere el elemento oxígeno como ejemplo. El oxígeno molecular (O_2) es más estable que la otra forma alotrópica del oxígeno, el ozono (O_3), a 1 atm y 25ºC, así que podemos escribir $\Delta H_f^\circ(O_2) = 0$, pero $\Delta H_f^\circ(O_3) = 142.2$ kJ/mol. De manera similar, el grafito es una forma alotrópica del carbono más estable que el diamante a 1 atm y 25°C, por lo que tenemos ΔH_f°(C, grafito) = 0 y ΔH_f°(C, diamante) = 1.90 kJ/mol. Con base en esta referencia de elementos, ahora podemos definir la entalpía estándar de formación de un compuesto como el *cambio de calor relacionado cuando se forma 1 mol de compuesto a partir de sus elementos a una presión de 1 atm*. En la tabla 6.4 se muestran las entalpías estándar de formación para varios elementos y compuestos. (Vea el apéndice 2 para una lista más completa de valores de ΔH_f°.) Observe que aunque el estado estándar no especifica una temperatura, siempre utilizaremos para el análisis los valores ΔH_f° medidos a 25ºC debido a que la mayoría de los datos termodinámicos se recaban a esta temperatura.

Grafito (arriba) y diamante (abajo).

La importancia de las entalpías estándar de formación estriba en que, una vez que conocemos sus valores, podemos calcular la ***entalpía estándar de reacción***, $\boldsymbol{\Delta H^\circ_{\text{reac}}}$, que se define como la *entalpía de una reacción que se efectúa a 1 atm*. Por ejemplo, considere la reacción hipotética

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

donde *a, b, c* y *d* son los coeficientes estequiométricos. Para esta reacción $\Delta H^\circ_{\text{reac}}$ está dada por

TABLA 6.4 Entalpías estándar de formación de algunas sustancias inórgánicas a 25ºC

Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	Sustancia	ΔH_f°(kJ/mol)
Ag(*s*)	0	H_2O_2(*l*)	–187.6
AgCl(*s*)	–127.0	Hg(*l*)	0
Al(*s*)	0	I_2(*s*)	0
Al_2O_3(*s*)	–1 669.8	HI(*g*)	25.9
Br_2(*l*)	0	Mg(*s*)	0
HBr(*g*)	–36.2	MgO(*s*)	–601.8
C(grafito)	0	$MgCO_3$(*s*)	–1 112.9
C(diamante)	1.90	N_2(*g*)	0
CO(*g*)	–110.5	NH_3(*g*)	–46.3
CO_2(*g*)	–393.5	NO(*g*)	90.4
Ca(*s*)	0	NO_2(*g*)	33.85
CaO(*s*)	–635.6	N_2O(*g*)	81.56
$CaCO_3$(*s*)	–1 206.9	N_2O_4(*g*)	9.66
Cl_2(*g*)	0	O(*g*)	249.4
HCl(*g*)	–92.3	O_2(*g*)	0
Cu(*s*)	0	O_3(*g*)	142.2
CuO(*s*)	–155.2	S(rómbico)	0
F_2(*g*)	0	S(monoclínico)	0.30
HF(*g*)	–271.6	SO_2(*g*)	–296.1
H(*g*)	218.2	SO_3(*g*)	–395.2
H_2(*g*)	0	H_2S(*g*)	–20.15
H_2O(*g*)	–241.8	Zn(*s*)	0
H_2O(*l*)	–285.8	ZnO(*s*)	–348.0

$$\Delta H^\circ_{\text{reac}} = [c\Delta H^\circ_f(\text{C}) + d\Delta H^\circ_f(\text{D})] - [a\Delta H^\circ_f(\text{A}) + b\Delta H^\circ_f(\text{B})] \tag{6.17}$$

Podemos generalizar la ecuación 6.17 como

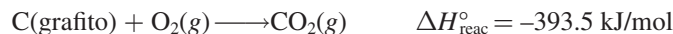
$$\Delta H^\circ_{\text{reac}} = \Sigma n\Delta H^\circ_f(\text{productos}) - \Sigma m\Delta H^\circ_f(\text{reactivos}) \tag{6.18}$$

donde m y n representan los coeficientes estequiométricos de reactivos y productos, y Σ (sigma) significa "la suma de". Observe que en los cálculos, los coeficientes estequiométricos son sólo números sin unidades.

Para utilizar la ecuación (6.18) a fin de calcular $\Delta H^\circ_{\text{reac}}$ debemos conocer los valores de ΔH°_f de los compuestos que participan en la reacción. Podemos determinar estos valores mediante la aplicación del método directo o el método indirecto.

El método directo

Este método para medir ΔH°_f se utiliza para compuestos que se sintetizan con facilidad a partir de sus elementos. Suponga que deseamos conocer la entalpía de formación del dióxido de carbono. Para esto necesitamos medir la entalpía de la reacción en la que el carbono (grafito) y el oxígeno molecular, en sus estados estándar, se convierten en dióxido de carbono, también en su estado estándar:

$$\text{C(grafito)} + \text{O}_2(g) \longrightarrow \text{CO}_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{\text{reac}} = -393.5 \text{ kJ/mol}$$

Por experiencia sabemos que esta reacción de combustión se completa fácilmente. A partir de la ecuación (6.18) podemos escribir

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ_{\text{reac}} &= \Delta H^\circ_f(\text{CO}_2, g) - [\Delta H^\circ_f(\text{C, grafito}) + \Delta H^\circ_f(\text{O}_2, g)] \\ &= -393.5 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Debido a que tanto el grafito como el O_2 son formas alotrópicas estables de los elementos, se determina que $\Delta H^\circ_f(\text{C, grafito})$ y $\Delta H^\circ_f(\text{O}_2, g)$ tienen un valor de cero. Por tanto

$$\Delta H^\circ_{\text{reac}} = \Delta H^\circ_f(\text{CO}_2, g) = -393.5 \text{ kJ/mol}$$

o

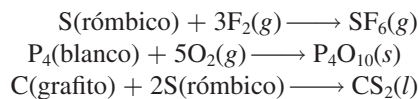
$$\Delta H^\circ_f(\text{CO}_2, g) = -393.5 \text{ kJ/mol}$$

P_4

El fósforo blanco se quema en el aire para formar P_4O_{10}.

Observe que la asignación arbitraria de cero para ΔH°_f de cada elemento en su forma más estable en el estado estándar no afecta los cálculos en modo alguno. Recuerde que el interés de la termoquímica radica sólo en los *cambios* de entalpía, ya que pueden determinarse experimentalmente, lo que no sucede con los valores absolutos de entalpía. La selección del cero como "nivel de referencia" para la entalpía facilita los cálculos. Haciendo referencia de nuevo a la analogía con la altitud terrestre, encontramos que el monte Everest es 8 708 pies más alto que el monte McKinley. Esta diferencia en altura es independiente de la decisión de asignar 0 pies o 1 000 pies al nivel del mar.

Otros compuestos que se pueden estudiar aplicando el método directo son SF_6, P_4O_{10} y CS_2. Las ecuaciones que representan sus síntesis son

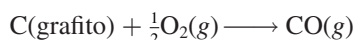
$$\begin{aligned}\text{S(rómbico)} + 3\text{F}_2(g) &\longrightarrow \text{SF}_6(g) \\ \text{P}_4\text{(blanco)} + 5\text{O}_2(g) &\longrightarrow \text{P}_4\text{O}_{10}(s) \\ \text{C(grafito)} + 2\text{S(rómbico)} &\longrightarrow \text{CS}_2(l)\end{aligned}$$

Observe que S(rómbico) y P(blanco) son los alótropos más estables del azufre y el fósforo, respectivamente, a 1 atm y 25°C; por tanto, sus valores ΔH°_f son cero.

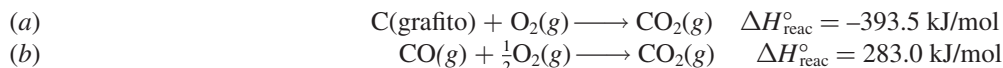
El método indirecto

Muchos compuestos no se pueden sintetizar directamente a partir de sus elementos. En algunos casos, la reacción se lleva a cabo con demasiada lentitud o suceden reacciones secundarias que producen otras sustancias además del compuesto de interés. En estos casos los valores de ΔH_f° se determinan por un procedimiento indirecto, que se basa en la ley de Hess de la sumatoria de los calores, o sólo ley de Hess, llamada así en honor de su creador, el químico suizo Germain Hess.[4] La ***ley de Hess*** se enuncia como sigue: *cuando los reactivos se convierten en productos, el cambio de entalpía es el mismo independientemente de que se efectúe la reacción en un paso o en una serie de pasos*. En otras palabras, si podemos separar la reacción de interés en una serie de reacciones para las cuales podamos medir el valor de ΔH_{reac}°, podemos calcular ΔH_{reac}° para la reacción total. La ley de Hess está basada en que, debido a que H es una función de estado, ΔH sólo depende del estado inicial y final (es decir, sólo depende de la naturaleza de los reactivos y productos). El cambio de entalpía sería el mismo, ya sea si la reacción global tiene lugar en un paso o en varios.

Una analogía útil para la ley de Hess es la siguiente. Imagine que una persona sube en el elevador de un edificio del primer piso al sexto. La ganancia en su energía potencial gravitacional (que corresponde al cambio de entalpía del proceso total) es la misma que si dicha persona llega en forma directa hasta el sexto piso o si se va deteniendo en cada uno (separación de la reacción en una serie de pasos).

Suponga que queremos conocer la entalpía estándar de formación del monóxido de carbono (CO). La reacción se representaría como

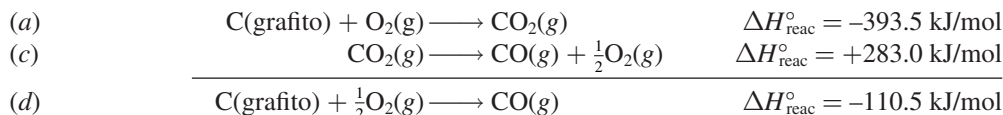
$$\text{C(grafito)} + \tfrac{1}{2}\text{O}_2(g) \longrightarrow \text{CO}(g)$$

No obstante, la combustión del grafito también produce un poco de dióxido de carbono (CO_2), así que no podemos medir el cambio de entalpía de CO directamente como se mostró. En lugar de ello, debemos emplear una ruta indirecta, con base en la ley de Hess. Es posible llevar a cabo las siguientes dos reacciones por separado, las cuales proceden cuantitativamente:

(*a*) $$\text{C(grafito)} + \text{O}_2(g) \longrightarrow \text{CO}_2(g) \quad \Delta H_{reac}^\circ = -393.5 \text{ kJ/mol}$$
(*b*) $$\text{CO}(g) + \tfrac{1}{2}\text{O}_2(g) \longrightarrow \text{CO}_2(g) \quad \Delta H_{reac}^\circ = 283.0 \text{ kJ/mol}$$

Recuerde invertir el signo de ΔH cuando invierta una ecuación.

En primer lugar, invertimos la ecuación b) para obtener

(*c*) $$\text{CO}_2(g) \longrightarrow \text{CO}(g) + \tfrac{1}{2}\text{O}_2(g) \quad \Delta H_{reac}^\circ = +283.0 \text{ kJ/mol}$$

Debido a que las ecuaciones químicas se pueden sumar y restar tal como las ecuaciones algebraicas, realizamos la operación (*a*) + (*c*) y obtenemos

(*a*) $$\text{C(grafito)} + \text{O}_2(g) \longrightarrow \text{CO}_2(g) \quad \Delta H_{reac}^\circ = -393.5 \text{ kJ/mol}$$
(*c*) $$\text{CO}_2(g) \longrightarrow \text{CO}(g) + \tfrac{1}{2}\text{O}_2(g) \quad \Delta H_{reac}^\circ = +283.0 \text{ kJ/mol}$$
(*d*) $$\text{C(grafito)} + \tfrac{1}{2}\text{O}_2(g) \longrightarrow \text{CO}(g) \quad \Delta H_{reac}^\circ = -110.5 \text{ kJ/mol}$$

Por tanto, $\Delta H_f^\circ(\text{CO}) = -110.5$ kJ/mol. Con base en lo anterior podemos ver que la reacción global es la formación de CO_2 [ecuación (*a*)], la cual se puede dividir en dos partes [ecuaciones (*d*) y (*b*)]. La figura 6.10 muestra el esquema general de este procedimiento.

La regla general para aplicar la ley de Hess es que se debe acomodar una serie de reacciones químicas (correspondientes a la serie de etapas) de tal manera que, cuando se sumen, se cancelen todas las especies excepto los reactivos y productos que aparecen en la reacción global. Esto significa que deben quedar los elementos del lado izquierdo y el compuesto de

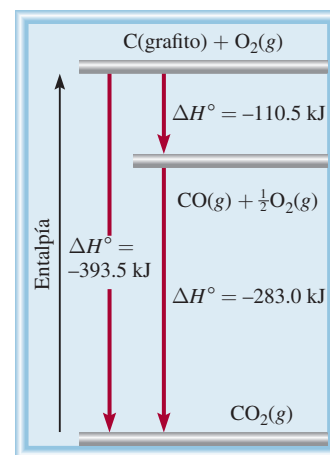



Figura 6.10 El cambio de entalpía para la formación de 1 mol de CO_2 a partir de grafito y O_2 se puede descomponer en dos pasos de acuerdo con la ley de Hess.

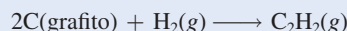
[4] Germain Henri Hess (1802-1850). Químico suizo. Hess nació en Suiza pero pasó la mayor parte de su vida en Rusia. Por haber formulado la ley de Hess, ha sido llamado el padre de la termoquímica.

interés del lado derecho de la flecha. Para lograr esto, con frecuencia tenemos que multiplicar alguna o todas las ecuaciones que representan las etapas individuales, por los coeficientes apropiados.

C_2H_2

EJEMPLO 6.9

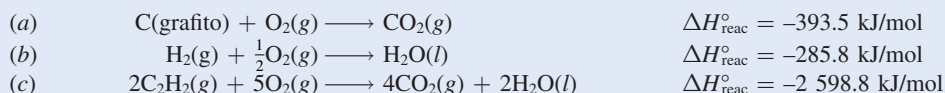
Calcule la entalpía estándar de formación del acetileno (C_2H_2) a partir de sus elementos:

$$2C(\text{grafito}) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_2(g)$$

Las ecuaciones para cada etapa y los cambios de entalpía correspondientes son:

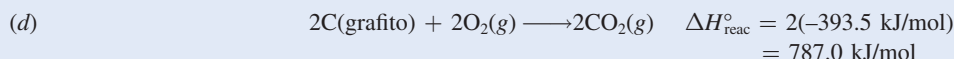
(*a*) $C(\text{grafito}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \quad \Delta H^\circ_{\text{reac}} = -393.5 \text{ kJ/mol}$

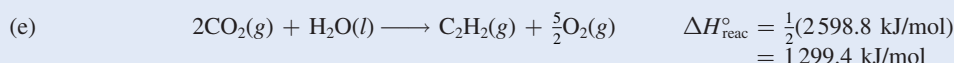
(*b*) $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \quad \Delta H^\circ_{\text{reac}} = -285.8 \text{ kJ/mol}$

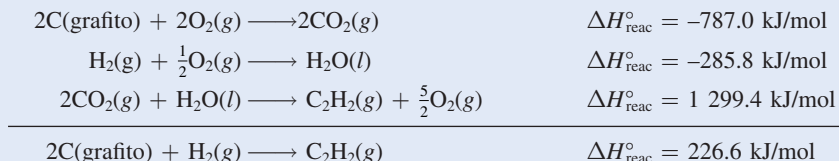
(*c*) $2C_2H_2(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 2H_2O(l) \quad \Delta H^\circ_{\text{reac}} = -2\,598.8 \text{ kJ/mol}$

La temperatura de la flama de un soplete oxiacetilénico es muy alta (3 000ºC) y se utiliza para soldar metales.

Estrategia El objetivo aquí es calcular el cambio de entalpía para la formación de C_2H_2 a partir de sus elementos C y H_2. No obstante, la reacción no ocurre directamente, así que debemos utilizar una ruta indirecta mediante la información dada por las ecuaciones (*a*), (*b*) y (*c*).

Solución Con base en la síntesis de C_2H_2 necesitamos 2 moles de grafito como reactivo, así que multiplicamos la ecuación (*a*) por 2 para obtener

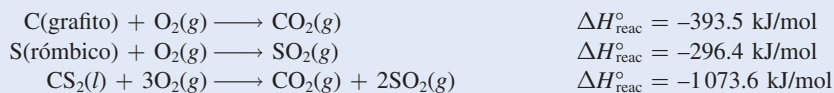
(*d*) $2C(\text{grafito}) + 2O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) \quad \Delta H^\circ_{\text{reac}} = 2(-393.5 \text{ kJ/mol}) = 787.0 \text{ kJ/mol}$

Después, necesitamos 1 mol de H_2 como reactivo y éste lo proporciona la ecuación (*b*). Por último, necesitamos 1 mol de C_2H_2 como producto. La ecuación (*c*) tiene 2 moles de C_2H_2 como reactivo, así que necesitamos invertir la ecuación y dividirla entre 2:

(e) $2CO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow C_2H_2(g) + \frac{5}{2}O_2(g) \quad \Delta H^\circ_{\text{reac}} = \frac{1}{2}(2\,598.8 \text{ kJ/mol}) = 1\,299.4 \text{ kJ/mol}$

Al sumar las ecuaciones (*d*), (*b*) y (*e*) obtenemos

$$\begin{array}{rll} 2C(\text{grafito}) + 2O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) & \Delta H^\circ_{\text{reac}} = -787.0 \text{ kJ/mol} \\ H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) & \Delta H^\circ_{\text{reac}} = -285.8 \text{ kJ/mol} \\ 2CO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow C_2H_2(g) + \frac{5}{2}O_2(g) & \Delta H^\circ_{\text{reac}} = 1\,299.4 \text{ kJ/mol} \\ \hline 2C(\text{grafito}) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_2(g) & \Delta H^\circ_{\text{reac}} = 226.6 \text{ kJ/mol} \end{array}$$

Por tanto, $\Delta H^\circ_f = \Delta H^\circ_{\text{reac}} = 226.6$ kJ/mol. El valor de ΔH°_f significa que cuando se sintetiza 1 mol de C_2H_2 a partir de 2 moles de C(grafito) y 1 mol de H_2, el sistema de reacción absorbe 226.6 kJ de calor de los alrededores. Por tanto, se trata de un proceso endotérmico.

Problemas similares: 6.62, 6.63.

Ejercicio de práctica Calcule la entalpía estándar de formación del disulfuro de carbono (CS_2) a partir de sus elementos, dadas

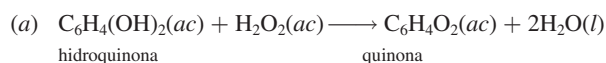
$$\begin{array}{rl} C(\text{grafito}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) & \Delta H^\circ_{\text{reac}} = -393.5 \text{ kJ/mol} \\ S(\text{rómbico}) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g) & \Delta H^\circ_{\text{reac}} = -296.4 \text{ kJ/mol} \\ CS_2(l) + 3O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2SO_2(g) & \Delta H^\circ_{\text{reac}} = -1\,073.6 \text{ kJ/mol} \end{array}$$

Podemos calcular la entalpía de las reacciones a partir de los valores de ΔH°_f, como se muestra en el ejemplo 6.10.

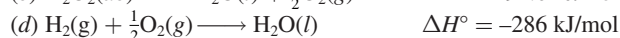
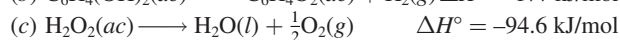
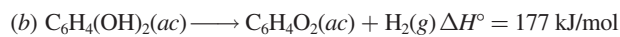
QUÍMICA *en acción*

Cómo se defiende el escarabajo bombardero

Las técnicas de supervivencia de los insectos y pequeños animales en un ambiente ferozmente competitivo tienen diversas formas. Por ejemplo, los camaleones han desarrollado la capacidad de cambiar de color para confundirse con su entorno y la mariposa *Limenitis* ha evolucionado en una forma que imita la toxicidad y el desagradable sabor de la mariposa monarca (*Danaus*). Un mecanismo de defensa menos pasivo es el empleado por los escarabajos bombarderos (*Brachinus*), los cuales repelen a los depredadores con un "aerosol químico".

El escarabajo bombardero cuenta con un par de glándulas en el extremo de su abdomen. Cada glándula está compuesta por dos compartimientos. El compartimiento interno contiene una disolución acuosa de hidroquinona y peróxido de hidrógeno, y el compartimiento exterior contiene una mezcla de enzimas. (Las enzimas son moléculas biológicas que pueden acelerar una reacción.) Cuando se ve amenazado, el escarabajo expulsa una parte de fluido del compartimiento interno hacia el compartimiento externo, donde, en presencia de las enzimas, se realiza una reacción exotérmica:

$$(a)\quad \underset{\text{hidroquinona}}{C_6H_4(OH)_2(ac)} + H_2O_2(ac) \longrightarrow \underset{\text{quinona}}{C_6H_4O_2(ac)} + 2H_2O(l)$$

Para calcular el calor de reacción son importantes los siguientes pasos:

$$(b)\ C_6H_4(OH)_2(ac) \longrightarrow C_6H_4O_2(ac) + H_2(g) \quad \Delta H^\circ = 177 \text{ kJ/mol}$$
$$(c)\ H_2O_2(ac) \longrightarrow H_2O(l) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \quad \Delta H^\circ = -94.6 \text{ kJ/mol}$$
$$(d)\ H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \quad \Delta H^\circ = -286 \text{ kJ/mol}$$

Con base en la ley de Hess podemos observar que el calor de reacción para (*a*) es simplemente la *suma* de aquellos para (*b*), (*c*) y (*d*).

Escarabajo bombardero descargando su aerosol químico.

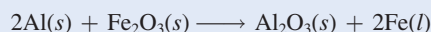
Entonces, escribimos

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ_a &= \Delta H^\circ_b + \Delta H^\circ_c + \Delta H^\circ_d \\ &= (177 - 94.6 - 286) \text{ kJ/mol} \\ &= -204 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

La gran cantidad de calor generada es suficiente para llevar la mezcla a su punto de ebullición. Al girar el extremo de su abdomen, el escarabajo puede descargar rápidamente vapor en forma de un fino rocío en contra de un depredador sospechoso. Además del efecto térmico, las quinonas también actúan como repelentes de otros insectos y animales. Un escarabajo bombardero transporta suficientes reactivos para producir entre 20 y 30 descargas en rápida sucesión, cada una con una detonación audible.

EJEMPLO 6.10

La reacción termita (*thermite*) involucra al aluminio y al óxido de hierro(III)

$$2Al(s) + Fe_2O_3(s) \longrightarrow Al_2O_3(s) + 2Fe(l)$$

Esta reacción es altamente exotérmica y el hierro líquido formado se utiliza para soldar metales. Calcule el calor liberado en kilojoules por gramo de Al que reacciona con Fe_2O_3. El ΔH°_f para $Fe(l)$ es de 12.40 kJ/mol.

(*continúa*)

El hierro fundido que se forma en una reacción termita es descargado en un molde entre los dos extremos de unas vías. Al enfriarse, los rieles se sueldan juntos.

Estrategia La entalpía de una reacción es la diferencia entre la suma de las entalpías de los productos y la suma de las entalpías de los reactivos. La entalpía de cada especie (reactivos o productos) está dada por el producto del coeficiente estequiométrico y la entalpía estándar de formación de las especies.

Solución Mediante el valor ΔH_f° para Fe(l) y otros valores de ΔH_f° del apéndice 3 y la ecuación (6.18), tenemos

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ_{\text{reac}} &= [\Delta H_f^\circ(Al_2O_3) + 2\Delta H_f^\circ(Fe)] - [2\Delta H_f^\circ(Al) + \Delta H_f^\circ(Fe_2O_3)] \\ &= [(-1\,669.8 \text{ kJ/mol}) + 2(12.40 \text{ kJ/mol})] - [2(0) + (-822.2 \text{ kJ/mol})] \\ &= -822.8 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Ésta es la cantidad de calor liberado cuando reaccionan dos moles de Al. Utilizamos la siguiente relación

$$\frac{-822.8 \text{ kJ}}{2 \text{ moles Al}}$$

para convertir a kJ/g de Al. La masa molar del Al es de 26.98 g, de manera que

$$\begin{aligned}\text{calor liberado por gramo de Al} &= \frac{-822.8 \text{ kJ}}{2 \text{ moles Al}} \times \frac{1 \text{ mol Al}}{26.98 \text{ g Al}} \\ &= -15.25 \text{ kJ/g}\end{aligned}$$

Verificación ¿Corresponde el signo negativo con la naturaleza exotérmica de la reacción? Como una verificación rápida podemos ver que 2 moles de Al pesan alrededor de 54 g y desprenden aproximadamente 823 kJ de calor cuando reaccionan con Fe_2O_3. Por tanto, el calor desprendido por gramo de Al que ha reaccionado es aproximadamente de –830 kJ/54 g o –15.4 kJ/g.

Problemas similares: 6.54, 6.57.

Ejercicio de práctica El benceno (C_6H_6) se quema en el aire para producir dióxido de carbono y agua líquida. Calcule el calor liberado (en kilojoules) por gramo de compuesto que reacciona con oxígeno. La entalpía estándar de formación del benceno es de 49.04 kJ/mol.

Revisión de conceptos

Explique por qué las reacciones que involucran compuestos reactivos con valores positivos de ΔH_f° son generalmente más exotérmicos que aquellos con valores negativos ΔH_f°.

6.7 Calor de disolución y de dilución

Aunque hasta este momento el estudio se ha orientado hacia los efectos de la energía térmica que resulta de las reacciones químicas, muchos procesos físicos, como la fusión del hielo o la condensación de un vapor, también implican la absorción o desprendimiento de calor. También hay cambios de entalpía cuando un soluto se dispersa en un disolvente, o cuando se diluye una disolución. Ahora veremos la relación de estos dos procesos físicos relacionados, que implican calor de disolución y de dilución.

Calor de disolución

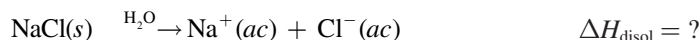
En la gran mayoría de los casos, la disolución de un soluto en un disolvente produce cambios de calor que pueden medirse. A presión constante, el cambio de calor es igual al cambio de entalpía. El ***calor de disolución***, o ***entalpía de disolución***, ΔH_{disol}, es el *calor generado o*

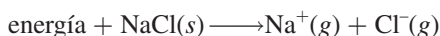
absorbido cuando cierta cantidad de soluto se disuelve en cierta cantidad de disolvente. La cantidad ΔH_{disol} representa la diferencia entre la entalpía de la disolución final y la entalpía de los componentes originales (es decir, soluto y disolvente) antes de mezclarse. Así

$$\Delta H_{disol} = H_{disol} - H_{componentes} \tag{6.19}$$

No es posible medir H_{disol} ni $H_{componentes}$, pero en un calorímetro a presión constante se puede determinar rápidamente su diferencia, ΔH_{disol}. Al igual que otros cambios de entalpía, ΔH_{disol} es positivo para procesos endotérmicos (que absorben calor), y negativo para procesos exotérmicos (que generan calor).

Considere el calor de disolución de un proceso donde el soluto es un compuesto iónico y el disolvente es el agua. Por ejemplo, ¿qué sucede cuando el NaCl sólido se disuelve en el agua? En el NaCl sólido, los iones Na^+ y Cl^- están fuertemente unidos por fuerzas positivas y negativas (electrostáticas); pero cuando un pequeño cristal de NaCl se disuelve en agua, la red tridimensional de iones se rompe en sus unidades individuales. (La estructura del NaCl sólido se muestra en la figura 2.13.) Los iones Na^+ y Cl^- separados se estabilizan en disolución por su interacción con las moléculas de agua (vea la figura 4.2). Se dice que estos iones están *hidratados*. En este caso, el agua funciona igual que un buen aislante eléctrico. Las moléculas de agua protegen a los iones (Na^+ y Cl^-) unos de otros y reducen de manera eficaz la atracción electrostática que los mantiene unidos en el estado sólido. El calor de disolución se define mediante el siguiente proceso:

$$NaCl(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(ac) + Cl^-(ac) \qquad \Delta H_{disol} = ?$$

La disolución de un compuesto iónico, como el NaCl en agua, implica interacciones complejas entre las especies del soluto y del disolvente. Sin embargo, desde el punto de vista de este análisis podemos imaginar que el proceso de disolución tiene lugar por separado en los dos pasos que se muestran en la figura 6.11. Primero, los iones Na^+ y Cl^- en el sólido cristalino se separan unos de otros al pasar al estado gaseoso:

$$\text{energía} + NaCl(s) \longrightarrow Na^+(g) + Cl^-(g)$$

La energía requerida para separar completamente un mol de un compuesto sólido iónico en sus iones en estado gaseoso se llama ***energía reticular*** o ***de red (U)***. La energía reticular del NaCl es 788 kJ/mol. En otras palabras, es necesario suministrar una energía de 788 kJ para separar 1 mol de NaCl sólido en 1 mol de iones Na^+ y 1 mol de iones Cl^-.

La palabra "reticular" describe el ordenamiento espacial de puntos aislados (ocupados por iones) en un patrón regular. La energía reticular es una cantidad positiva.

El siguiente paso consiste en que los iones "gaseosos" Na^+ y Cl^-, en contacto con el agua, se hidratan:

$$Na^+(g) + Cl^-(g) \xrightarrow{H_2O} Na^+(ac) + Cl^-(ac) + \text{energía}$$

El cambio de entalpía asociado al proceso de hidratación se llama ***calor de hidratación***, $\boldsymbol{\Delta H_{hidr}}$ (el calor de hidratación tiene un valor negativo para cationes y aniones). Mediante la ley de Hess es posible considerar ΔH_{disol} como la suma de dos cantidades relacionadas, la energía reticular (U) y el calor de hidratación (ΔH_{hidr}), como se muestra en la figura 6.11:

$$\Delta H_{disol} = U + \Delta H_{hidr} \tag{6.20}$$

Por tanto,

$$\begin{array}{rlr} NaCl(s) & \longrightarrow Na^+(g) + Cl^-(g) & U = 788 \text{ kJ/mol} \\ Na^+(g) + Cl^-(g) & \xrightarrow{H_2O} Na^+(ac) + Cl^-(ac) & H_{hidr} = -784 \text{ kJ/mol} \\ \hline NaCl(s) & \xrightarrow{H_2O} Na^+(ac) + Cl^-(ac) & H_{disol} = 4 \text{ kJ/mol} \end{array}$$

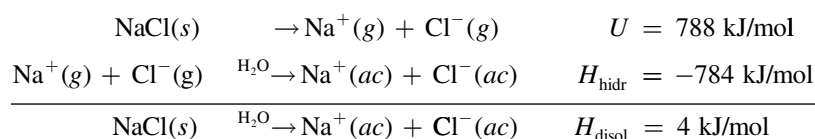
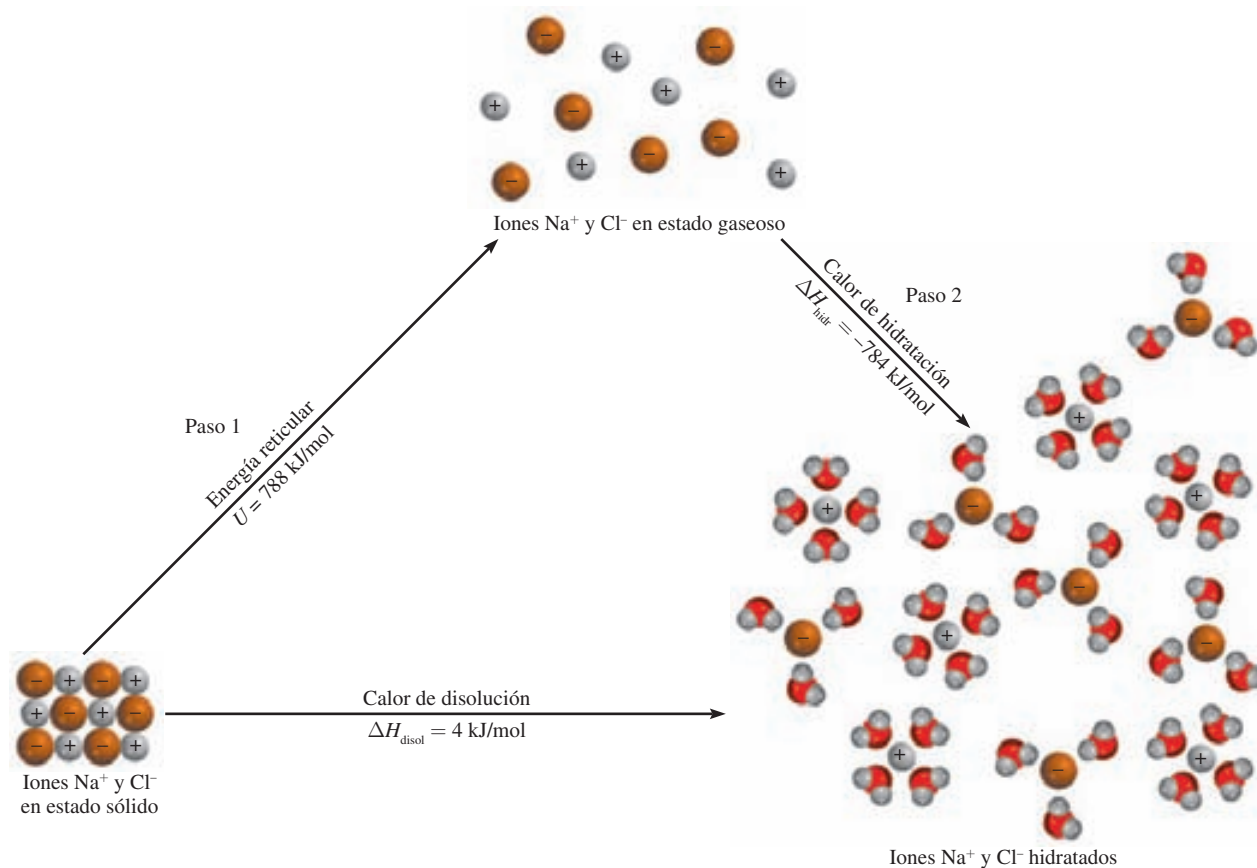



Figura 6.11. Proceso de disolución del NaCl. Se puede considerar que este proceso ocurre en dos partes separadas: (1) separación de los iones del estado cristalino al estado gaseoso y (2) hidratación de los iones gaseosos. El calor de disolución es igual a los cambios de energía para estos dos pasos, $\Delta H_{disol} = U + \Delta H_{hidr}$.

Como consecuencia, cuando se disuelve 1 mol de NaCl en agua, se absorben de los alrededores 4 kJ de calor. Este efecto se puede observar porque el recipiente que contiene la disolución se enfría ligeramente. En la tabla 6.5 se muestran valores de ΔH_{disol} de algunos compuestos iónicos. Dependiendo de la naturaleza del catión y el anión implicados, el valor de ΔH_{disol} de un compuesto iónico será negativo (exotérmico) o positivo (endotérmico).

TABLA 6.5
Calor de disolución de algunos compuestos iónicos

Compuesto	ΔH_{disol} (kJ/mol)
LiCl	–37.1
$CaCl_2$	–82.8
NaCl	4.0
KCl	17.2
NH_4Cl	15.2
NH_4NO_3	26.2

Calor de dilución

Cuando se *diluye* una disolución preparada previamente, es decir, cuando se le adiciona más disolvente para disminuir la concentración total del soluto, es común que se libere o absorba calor adicional. El ***calor de dilución*** es el *cambio de calor asociado al proceso de dilución*. Si cierto proceso de disolución es endotérmico y dicha disolución se diluye posteriormente, la misma disolución absorbe *más* calor de los alrededores. Lo contrario ocurre para un proceso exotérmico de disolución: se libera más calor si se añade más disolvente para diluir la disolución. Por tanto, siempre se debe tener cuidado cuando se trabaja en el laboratorio con procesos de dilución. Debido a que es altamente exotérmico el calor de dilución del ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), resulta peligroso disminuir su concentración agregándole agua. El ácido sulfúrico concentrado H_2SO_4 se forma por 98% de ácido y 2% de agua en masa. Al diluirlo con agua libera una gran cantidad de calor hacia los alrededores. Este proceso es tan

exotérmico que *jamás* se debe intentar diluir el ácido concentrado agregándole agua. El calor que genera puede causar que la disolución del ácido hierva y se proyecte fuera del recipiente. El procedimiento que se recomienda seguir es agregar poco a poco el ácido concentrado al agua (mientras se agita constantemente).

A generaciones de estudiantes de química se les ha recordado el procedimiento seguro para diluir ácidos mediante frases como "nunca se le da de beber al ácido".

Ecuaciones básicas

$\Delta E = q + w$	(6.1)	Expresión matemática de la primera ley de la termodinámica.
$w = -P\Delta V$	(6.3)	Cálculo del trabajo en la expansión o compresión gaseosa.
$H = E + PV$	(6.6)	Definición de entalpía.
$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$	(6.8)	Cálculo del cambio en la entalpía (o energía) para un proceso a presión constante.
$C = ms$	(6.11)	Definición de capacidad calorífica.
$q = ms\Delta t$	(6.12)	Cálculo del cambio calorífico en términos del calor específico.
$q = C\Delta t$	(6.13)	Cálculo del cambio calorífico en términos de capacidad calorífica.
$\Delta H^\circ_{reac} = \Sigma n\Delta H^\circ_f\,(\text{productos}) - \Sigma m\Delta H^\circ_f\,(\text{reactivos})$	(6.18)	Cálculo de la entalpía estándar de la reacción.
$\Delta H_{disol} = U + \Delta H_{hidr}$	(6.20)	Contribución de energía reticular y de hidratación al calor de disolución.

Resumen de conceptos

1. Energía es la capacidad para realizar un trabajo. Existen muchas formas de energía y se interconvierten entre sí. La ley de la conservación de la energía establece que es constante la cantidad total de energía del universo.
2. Un proceso que libera calor hacia los alrededores es exotérmico; un proceso que absorbe calor de los alrededores es endotérmico.
3. El estado de un sistema está definido por propiedades como composición, volumen, temperatura y presión. Estas propiedades se denominan funciones de estado.
4. El cambio de una función de estado de un sistema depende sólo del estado inicial y final del sistema y no de la trayectoria por la que transcurrió dicho cambio. La energía es una función de estado; el trabajo y el calor no son funciones de estado.
5. La energía puede convertirse de una forma a otra, pero no se puede crear ni destruir (primera ley de la termodinámica). La química se interesa principalmente en la energía térmica, eléctrica y mecánica, que por lo general están relacionadas con el trabajo presión-volumen.
6. La entalpía es una función de estado. Un cambio en la entalpía ΔH es igual a $\Delta E + P\Delta V$ para un proceso a presión constante.
7. El cambio de entalpía (ΔH, generalmente expresado en kilojoules) es una medida del calor de reacción (o de cualquier otro proceso) a presión constante.
8. Los calorímetros a volumen y presión constantes se utilizan para medir los cambios de calor que ocurren en los procesos físicos y químicos.
9. La ley de Hess establece que el cambio total de entalpía en una reacción es igual a la suma de los cambios de entalpía de los pasos individuales que conducen a la reacción total.
10. La entalpía estándar de una reacción se calcula a partir de las entalpías estándar de formación de los reactivos y productos.
11. El calor de disolución de un compuesto iónico en agua es la suma de la energía reticular del compuesto y del calor de hidratación. La magnitud relativa de estas dos cantidades determina si el proceso de disolución es endotérmico o exotérmico. El calor de dilución es el calor absorbido o liberado cuando se diluye una disolución.

Términos básicos

Alrededores, p. 231
Calor, p. 231
Calor de dilución, p. 260
Calor de disolución (ΔH_{disol}), p. 258
Calor de hidratación (ΔH_{hidr}), p. 259
Calor específico (*s*), p. 246
Calorimetría, p. 245
Capacidad calorífica (C), p. 246
Ecuación termoquímica, p. 242
Energía, p. 230
Energía potencial, p. 230
Energía química, p. 230
Energía radiante, p. 230
Energía reticular (*U*), p. 259
Energía térmica, p. 230
Entalpía (*H*), p. 240
Entalpía de disolución (ΔH_{disol}), p. 258
Entalpía de reacción ($\Delta H_{reacción}$), p. 241
Entalpía estándar de formación (ΔH_f°), p. 252
Entalpía estándar de reacción (ΔH_{reac}°), p. 253
Estado de un sistema, p. 233
Estado estándar, p. 252
Función de estado, p. 233
Ley de Hess, p. 255
Ley de la conservación de la energía, p. 230
Primera ley de la termodinámica, p. 233
Proceso endotérmico, p. 232
Proceso exotérmico, p. 232
Sistema, p. 231
Sistema abierto, p. 231
Sistema aislado, p. 231
Sistema cerrado, p. 231
Termodinámica, p. 233
Termoquímica, p. 231
Trabajo, p. 230

Preguntas y problemas

Definiciones

Preguntas de repaso

6.1 Defina los términos: sistema, alrededores, sistema abierto, sistema cerrado, sistema aislado, energía térmica, energía química, energía potencial, energía cinética, ley de la conservación de la energía.

6.2 ¿Qué es calor? ¿Difiere el calor de la energía térmica? ¿En qué condiciones el calor se transfiere de un sistema a otro?

6.3 ¿Cuáles son las unidades de energía que comúnmente se emplean en química?

6.4 Un camión que viaja a 60 kilómetros por hora se detiene por completo ante una señal de tránsito. ¿Este cambio en la velocidad viola la ley de la conservación de la energía? Explique.

6.5 Éstas son distintas formas de energía: química, calorífica, luminosa, mecánica y eléctrica. Sugiera formas de interconvertir estas formas en energía.

6.6 Describa la conversión de energía que ocurre en los siguientes procesos: *a*) Lanzar una pelota al aire y atraparla. *b*) Encender una linterna. *c*) Subir a una montaña y bajarla esquiando. *d*) Encender un cerillo y dejarlo quemarse.

Cambios de energía en las reacciones químicas

Preguntas de repaso

6.7 Defina los términos: termoquímica, proceso exotérmico, proceso endotérmico.

6.8 La estequiometría se basa en la ley de la conservación de la masa. ¿En cuál ley se basa la termoquímica?

6.9 Describa dos procesos exotérmicos y dos endotérmicos.

6.10 Las reacciones de descomposición por lo general son endotérmicas, en tanto que las reacciones de combinación comúnmente son exotérmicas. Proporcione una explicación cualitativa de estas tendencias.

Primera ley de la termodinámica

Preguntas de repaso

6.11 ¿En qué ley se basa la primera ley de la termodinámica? Proporcione una explicación en relación con la convención de los signos para la ecuación $\Delta E = q + w$.

6.12 Explique el significado de función de estado. Proporcione dos ejemplos de cantidades que sean funciones de estado y dos que no lo sean.

6.13 La energía interna de un gas ideal sólo depende de su temperatura. Analice el siguiente proceso de acuerdo con la primera ley. Se deja que una muestra de un gas ideal se expanda a temperatura constante, contra la presión atmosférica. *a*) ¿El gas realiza un trabajo sobre sus alrededores? *b*) ¿Se produce intercambio de calor entre el sistema y los alrededores? De producirse, ¿en qué dirección? *c*) ¿Cuál es la ΔE del gas para este proceso?

6.14 Considere estos cambios
a) $Hg(l) \longrightarrow Hg(g)$
b) $3O_2(g) \longrightarrow 2O_3(g)$
c) $CuSO_4 \cdot 5H_2O(s) \longrightarrow CuSO_4(s) + 5H_2O(g)$
d) $H_2(g) + F_2(g) \longrightarrow 2HF(g)$
A presión constante, ¿en cuáles de las reacciones el sistema realiza un trabajo sobre sus alrededores? ¿En cuáles lo realizan los alrededores sobre el sistema? ¿En cuáles no se realiza trabajo?

Problemas

6.15 Una muestra de nitrógeno gaseoso expande su volumen de 1.6 L a 5.4 L a temperatura constante. Calcule el trabajo realizado en joules si el gas se expande: *a*) contra el vacío,

b) contra una presión constante de 0.80 atm y *c*) contra una presión constante de 3.7 atm.

6.16 Un gas expande su volumen de 26.7 mL a 89.3 mL a temperatura constante. Calcule el trabajo realizado (en joules) si el gas se expande: *a*) contra el vacío, *b*) contra una presión constante de 1.5 atm y *c*) contra una presión constante de 2.8 atm.

6.17 Un gas se expande y realiza un trabajo *P-V* sobre los alrededores igual a 325 J. Al mismo tiempo, absorbe 127 J de calor de los alrededores. Calcule el cambio de energía del gas.

6.18 El trabajo realizado para comprimir un gas es de 74 J. Como resultado, se liberan 26 J de calor hacia los alrededores. Calcule el cambio de energía del gas.

6.19 Calcule el trabajo realizado cuando se disuelven 50.0 g de estaño en un exceso de ácido a 1.00 atm y 25°C:

$$Sn(s) + 2H^{+}(ac) \longrightarrow Sn^{2+}(ac) + H_2(g)$$

Suponga un comportamiento de gas ideal.

6.20 Calcule el trabajo realizado, en joules, cuando se evapora 1.0 mol de agua a 1.0 atm y 100ºC. Suponga que el volumen del agua líquida es insignificante comparado con el volumen del vapor a 100ºC. Suponga un comportamiento de gas ideal.

Entalpía de las reacciones químicas

Preguntas de repaso

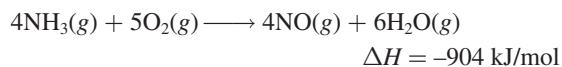
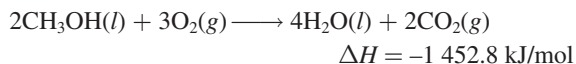
6.21 Defina los siguientes términos: entalpía, entalpía de reacción. ¿En qué circunstancia el calor de una reacción es igual al cambio de entalpía de la misma reacción?

6.22 Al escribir las ecuaciones termoquímicas, ¿por qué es importante indicar el estado físico (es decir, gaseoso, líquido, sólido o acuoso) de cada sustancia?

6.23 Explique el significado de la siguiente ecuación termoquímica:

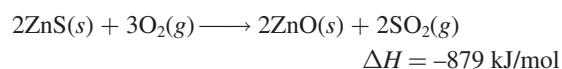
$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g) \quad \Delta H = -904 \text{ kJ/mol}$$

6.24 Considere la siguiente reacción:

$$2CH_3OH(l) + 3O_2(g) \longrightarrow 4H_2O(l) + 2CO_2(g) \quad \Delta H = -1\,452.8 \text{ kJ/mol}$$

¿Cuál es el valor de ΔH si: *a*) la ecuación se multiplica por 2, *b*) se invierte la dirección de la reacción de manera que los productos se conviertan en reactivos y viceversa, *c*) se forma vapor de agua como producto en vez de agua líquida?

Problemas

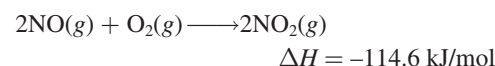
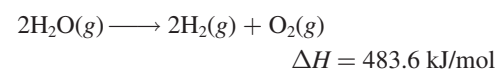
6.25 El primer paso en la recuperación industrial del zinc de su mena de sulfuro de zinc es el tostado, es decir, la conversión de ZnS en ZnO al calentarlo:

$$2ZnS(s) + 3O_2(g) \longrightarrow 2ZnO(s) + 2SO_2(g) \quad \Delta H = -879 \text{ kJ/mol}$$

Calcule el calor liberado (en kJ) por gramo de ZnS tostado.

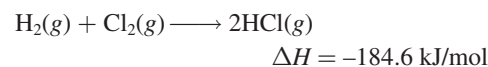
6.26 Determine la cantidad de calor (en kJ) liberado cuando se producen 1.26×10^4 g de NO_2 de acuerdo con la ecuación

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g) \quad \Delta H = -114.6 \text{ kJ/mol}$$

6.27 Considere la reacción:

$$2H_2O(g) \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g) \quad \Delta H = 483.6 \text{ kJ/mol}$$

Si 2.0 moles de $H_2O(g)$ se convierten en $H_2(g)$ y $O_2(g)$ contra una presión de 1.0 atm a 125ºC, ¿cuál será ΔE para esta reacción?

6.28 Considere la reacción:

$$H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g) \quad \Delta H = -184.6 \text{ kJ/mol}$$

Si 3 moles de H_2 reaccionan con 3 moles de Cl_2 para formar HCl, calcule el trabajo realizado (en joules) contra una presión de 1.0 atm a 25ºC. ¿Cuál es ΔE para esta reacción? Suponga que la reacción se completa.

Calorimetría

Preguntas de repaso

6.29 ¿Cuál es la diferencia entre calor específico y capacidad calorífica? ¿Cuáles son las unidades de estas dos cantidades? ¿Cuál es la propiedad intensiva y cuál la extensiva?

6.30 Defina calorimetría y describa dos calorímetros usados comúnmente. En la medición calorimétrica, ¿por qué es importante que se conozca la capacidad calorífica del calorímetro? ¿Cómo se determina este valor?

Problemas

6.31 Considere los siguientes datos:

Metal	**Al**	**Cu**
Masa (g)	10	30
Calor específico (J/g · ºC)	0.900	0.385
Temperatura (ºC)	40	60

Cuando estos dos metales entran en contacto, ¿qué puede suceder de lo siguiente?

a) El calor fluirá del Al al Cu debido a que el Al tiene un calor específico mayor.

b) El calor fluirá del Cu al Al debido a que el Cu tiene una masa mayor.

c) El calor fluirá del Cu al Al debido a que el Cu tiene una capacidad calorífica mayor.

d) El calor fluirá del Cu al Al debido a que el Cu tiene una temperatura más alta.

e) El calor no fluirá hacia ninguna dirección.

6.32 Un trozo de plata con una masa de 362 g tiene una capacidad calorífica de 85.7 J/ºC. ¿Cuál es el calor específico de la plata?

6.33 Un trozo de 6.22 kg de cobre metálico se calienta desde 20.5 hasta 324.3ºC. Calcule el calor absorbido (en kJ) por el metal.

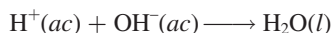
6.34 Calcule la cantidad de calor liberado (en kJ) por 366 g de mercurio cuando se enfría desde 77.0 hasta 12.0ºC.

6.35 Una hoja de oro que pesa 10.0 g y se encuentra a una temperatura de 18.0ºC se coloca sobre una hoja de hierro que pesa 20.0 g y que está a una temperatura de 55.6ºC. ¿Cuál es la temperatura final de la combinación de los dos metales? Suponga que no hay pérdida de calor hacia los alrededores. (*Sugerencia:* El calor ganado por el oro debe ser igual al calor perdido por el hierro. El calor específico de los metales se da en la tabla 6.2.)

6.36 A una muestra de agua a 23.4ºC en un calorímetro de presión constante y de capacidad calorífica insignificante, se agrega una pieza de aluminio de 12.1 g cuya temperatura es de 81.7ºC. Si la temperatura final del agua es de 24.9ºC, calcule la masa del agua en el calorímetro. (*Sugerencia:* Vea la tabla 6.2.)

6.37 Una muestra de 0.1375 g de magnesio sólido se quema en una bomba calorimétrica a volumen constante que tiene una capacidad calorífica de 3 024 J/ºC. El aumento de la temperatura es de 1.126ºC. Calcule el calor liberado por la combustión del Mg, en kJ/g y en kJ/mol.

6.38 Una muestra de 2.00×10^2 mL de HCl 0.862 *M* se mezcla con 2.00×10^2 mL de $Ba(OH)_2$ 0.431 *M* en un calorímetro a presión constante que tiene una capacidad calorífica insignificante. La temperatura inicial de las disoluciones de HCl y $Ba(OH)_2$ es la misma a 20.48ºC. Para el proceso

$$H^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O(l)$$

el calor de neutralización es de –56.2 kJ/mol. ¿Cuál es la temperatura final de la disolución mezclada?

Entalpía estándar de formación y de reacción

Preguntas de repaso

6.39 ¿Cuál es el significado de la condición de estado estándar?

6.40 ¿Cómo se determina el valor de la entalpía estándar de un elemento y de un compuesto?

6.41 ¿Cuál es el significado de entalpía estándar de reacción?

6.42 Escriba la ecuación para calcular la entalpía de una reacción. Defina todos los términos.

6.43 Enuncie la ley de Hess. Explique, con un ejemplo, la utilidad de la ley de Hess en termoquímica.

6.44 Describa cómo utilizan los químicos la ley de Hess para determinar el valor de ΔH_f° de un compuesto midiendo su calor (entalpía) de combustión.

Problemas

6.45 ¿Cuál de los siguientes valores de entalpía estándar de formación es diferente de cero a 25ºC? Na(*s*), Ne(*g*), $CH_4(g)$, $S_8(s)$, Hg(*l*), H(*g*).

6.46 Los valores de ΔH_f° de los dos alotropos del oxígeno, O_2 y O_3, son 0 y 142.2 kJ/mol, respectivamente, a 25ºC. ¿Cuál es la forma más estable a esta temperatura?

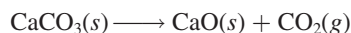
6.47 ¿Cuál cantidad negativa es mayor que 25ºC: ΔH_f° para $H_2O(l)$ o ΔH_f° para $H_2O(g)$?

6.48 Prediga el valor de ΔH_f° (mayor que, menor que o igual a cero) para los siguientes pares de elementos a 25ºC: *a*) $Br_2(g)$; $Br_2(l)$, *b*) $I_2(g)$; $I_2(s)$.

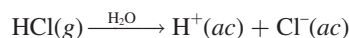
6.49 En general, los compuestos con valores negativos de ΔH_f° son más estables que aquellos con valores de ΔH_f° positivos. El $H_2O_2(l)$ tiene un valor negativo de ΔH_f° (vea la tabla 6.4). ¿Por qué, entonces, el $H_2O_2(l)$ tiende a descomponerse en $H_2O(l)$ y $O_2(g)$?

6.50 Sugiera algunas formas (con las ecuaciones apropiadas) que permitan medir los valores de ΔH_f° de $Ag_2O(s)$ y $CaCl_2(s)$ a partir de sus elementos. No es necesario hacer cálculos.

6.51 Calcule el calor de descomposición para el siguiente proceso a presión constante y 25°C:

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

(Busque la entalpía estándar de formación de reactivos y productos en la tabla 6.4.)

6.52 Las entalpías estándar de formación de iones en disoluciones acuosas se obtiene asignando, arbitrariamente, un valor de cero para los iones H^+, es decir, $\Delta H_f^\circ[H^+(ac)] = 0$.

a) Para la siguiente reacción

$$HCl(g) \xrightarrow{H_2O} H^+(ac) + Cl^-(ac) \qquad \Delta H^\circ = -74.9 \text{ kJ/mol}$$

calcule ΔH_f° para los iones Cl^-.

b) Sabiendo que ΔH_f° para los iones OH^- es de –229.6 kJ/mol, calcule la entalpía de neutralización cuando 1 mol de un ácido monoprótico fuerte (como el HCl) se titula con 1 mol de una base fuerte (como KOH) a 25°C.

6.53 Calcule el calor de combustión para cada una de las siguientes reacciones, a partir de las entalpías estándar de formación que se encuentran en el apéndice 3:

a) $2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l)$

b) $2C_2H_2(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 2H_2O(l)$

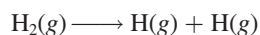
6.54 Calcule el calor de combustión para cada una de las siguientes reacciones, a partir de las entalpías estándar de formación que se encuentran en el apéndice 3:

a) $C_2H_4(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(l)$

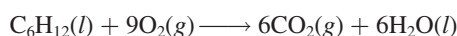
b) $2H_2S(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l) + 2SO_2(g)$

6.55 Metanol, etanol y *n*-propanol son tres alcoholes comunes. Cuando se quema en el aire 1.00 g de cada uno de estos alcoholes se libera calor. El calor se libera de la siguiente manera: *a*) metanol (CH_3OH), −22.6 kJ; *b*) etanol (C_2H_5OH), −29.7 kJ; *c*) *n*-propanol (C_3H_7OH), −33.4 kJ. Calcule el calor de combustión de estos alcoholes en kJ/mol.

6.56 El cambio de entalpía estándar para la siguiente reacción es de 436.4 kJ/mol:

$$H_2(g) \longrightarrow H(g) + H(g)$$

Calcule la entalpía estándar de formación del hidrógeno atómico (H).

6.57 A partir de las entalpías estándar de formación, calcule ΔH°_{reac} para la reacción

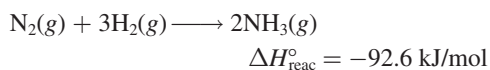
$$C_6H_{12}(l) + 9O_2(g) \longrightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l)$$

Para $C_6H_{12}(l)$, $\Delta H^\circ_f = -151.9$ kJ/mol

6.58 El pentaborano-9, B_5H_9, es un líquido incoloro muy reactivo que arde con flama en cuanto se le expone al oxígeno. La reacción es

$$2B_5H_9(l) + 12O_2(g) \longrightarrow 5B_2O_3(s) + 9H_2O(l)$$

Calcule los kilojoules de calor liberado por gramo del compuesto que reacciona con oxígeno. La entalpía estándar de formación del B_5H_9 es de 73.2 kJ/mol.

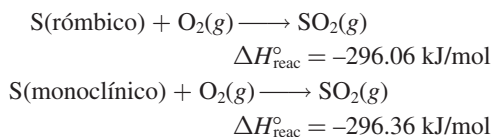
6.59 Determine la cantidad de calor (en kJ) que se libera cuando se producen 1.26×10^4 g de amoniaco, de acuerdo con la ecuación

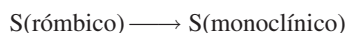
$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g) \qquad \Delta H^\circ_{reac} = -92.6 \text{ kJ/mol}$$

Suponga que la reacción se efectúa en condiciones estándar a 25°C.

6.60 A 850°C, el $CaCO_3$ se descompone en gran medida, produciendo CaO y CO_2. Suponiendo que los valores de ΔH°_f de reactivos y productos son iguales a 850 que a 25°C, calcule el cambio de entalpía (en kJ) si durante una reacción se producen 66.8 g de CO_2.

6.61 A partir de los siguientes datos

$$S(\text{rómbico}) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{reac} = -296.06 \text{ kJ/mol}$$

$$S(\text{monoclínico}) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{reac} = -296.36 \text{ kJ/mol}$$

calcule el cambio de entalpía para la transformación

$$S(\text{rómbico}) \longrightarrow S(\text{monoclínico})$$

(El azufre monoclínico y el rómbico son diferentes formas alotrópicas del azufre elemental.)

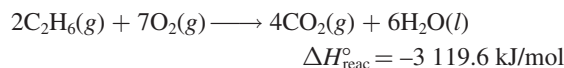
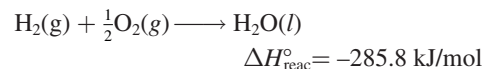
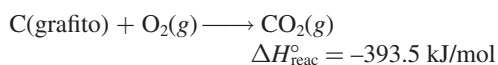
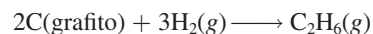
6.62 A partir de los siguientes datos,

$$C(\text{grafito}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{reac} = -393.5 \text{ kJ/mol}$$

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ_{reac} = -285.8 \text{ kJ/mol}$$

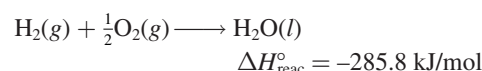
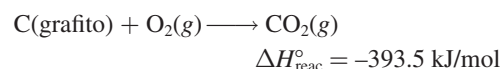
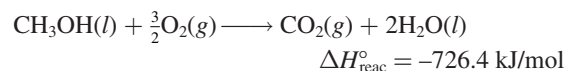
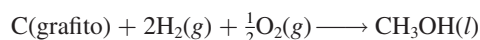
$$2C_2H_6(g) + 7O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 6H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ_{reac} = -3\,119.6 \text{ kJ/mol}$$

calcule el cambio de entalpía para la reacción

$$2C(\text{grafito}) + 3H_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g)$$

6.63 A partir de los siguientes calores de combustión,

$$CH_3OH(l) + \tfrac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ_{reac} = -726.4 \text{ kJ/mol}$$

$$C(\text{grafito}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{reac} = -393.5 \text{ kJ/mol}$$

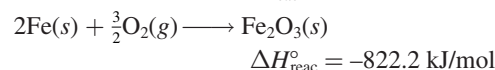
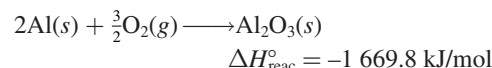
$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ_{reac} = -285.8 \text{ kJ/mol}$$

calcule la entalpía de formación del metanol (CH_3OH) a partir de sus elementos:

$$C(\text{grafito}) + 2H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CH_3OH(l)$$

6.64 Calcule el cambio de entalpía estándar para la reacción

$$2Al(s) + Fe_2O_3(s) \longrightarrow 2Fe(s) + Al_2O_3(s)$$

dado que

$$2Al(s) + \tfrac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow Al_2O_3(s) \qquad \Delta H^\circ_{reac} = -1\,669.8 \text{ kJ/mol}$$

$$2Fe(s) + \tfrac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow Fe_2O_3(s) \qquad \Delta H^\circ_{reac} = -822.2 \text{ kJ/mol}$$

Calor de disolución y calor de dilución

Preguntas de repaso

6.65 Defina los siguientes términos: entalpía de disolución, hidratación, calor de hidratación, energía reticular y calor de dilución.

6.66 ¿Por qué la energía reticular de un sólido siempre es una cantidad positiva? ¿Por qué la hidratación de los iones siempre es una cantidad negativa?

6.67 Imagine dos compuestos iónicos, A y B. A tiene mayor valor de energía reticular que B. ¿Cuál de los dos compuestos es más estable?

6.68 El catión Mg^{2+} es más pequeño que el catión Na^+ y además tiene mayor carga positiva. ¿Cuál de las dos especies tiene mayor energía de hidratación (en kJ/mol)? Explique.

6.69 Considere la disolución de un compuesto iónico, como el fluoruro de potasio, en agua. Descomponga el proceso en los siguientes pasos: separación de cationes y aniones en fase de vapor, y la hidratación de los iones en el medio acuoso. Analice los cambios de energía asociados en cada etapa. ¿Cómo depende el calor de disolución del KF de las magnitudes relativas de estas dos cantidades? ¿En qué ley se basa la relación?

6.70 ¿Por qué es peligroso agregar agua a un ácido concentrado, como el ácido sulfúrico, durante el proceso de dilución?

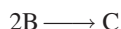
Problemas adicionales

6.71 La convención arbitraria de asignar el valor de entalpía cero para la forma más estable de cada elemento en el estado estándar de 25°C es una manera conveniente de manejar las entalpías de reacción. Explique por qué no puede aplicarse esta convención a las reacciones nucleares.

6.72 Considere las dos reacciones siguientes:

$$A \longrightarrow 2B \qquad \Delta H^\circ_{reac} = \Delta H_1$$
$$A \longrightarrow C \qquad \Delta H^\circ_{reac} = \Delta H_2$$

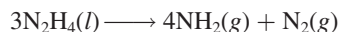
Determine el cambio de entalpía para el proceso

$$2B \longrightarrow C$$

6.73 El cambio de entalpía estándar ΔH° para la descomposición térmica del nitrato de plata es de +78.67 kJ, de acuerdo con la siguiente ecuación:

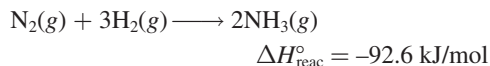
$$AgNO_3(s) \longrightarrow AgNO_3(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g)$$

La entalpía estándar de formación del $AgNO_3(s)$ es de –123.02 kJ/mol. Calcule la entalpía estándar de formación del $AgNO_2(s)$.

6.74 La hidracina, N_2H_4, se descompone de acuerdo con la siguiente reacción:

$$3N_2H_4(l) \longrightarrow 4NH_2(g) + N_2(g)$$

a) Si la entalpía estándar de formación de la hidracina es de 50.42 kJ/mol, calcule ΔH° para su descomposición. *b*) Tanto la hidracina como el amoniaco se queman en oxígeno para producir $H_2O(l)$ y $N_2(g)$. Escriba ecuaciones balanceadas para cada uno de estos procesos y calcule ΔH° para cada uno de ellos. Tomando como base la masa (por kg), ¿cuál sería mejor combustible, la hidracina o el amoniaco?

6.75 Considere la reacción

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$$
$$\Delta H^\circ_{reac} = -92.6 \text{ kJ/mol}$$

Si 2.0 moles de N_2 reaccionan con 6.0 moles de H_2 para formar NH_3, calcule el trabajo realizado (en joules) contra una presión de 1.0 atm a 25°C. ¿Cuál es el ΔE para esta reacción? Suponga que la reacción es completa.

6.76 Calcule el calor liberado cuando 2.00 L de $Cl_2(g)$ con una densidad de 1.88 g/L reaccionan con un exceso de sodio metálico a 25ºC y 1 atm para formar cloruro de sodio.

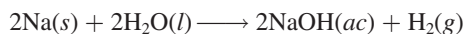
6.77 En la fotosíntesis se produce glucosa, $C_6H_{12}O_6$, y oxígeno a partir de dióxido de carbono y agua:

$$6CO_2 + 6H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

a) ¿Cómo se puede determinar experimentalmente el valor de ΔH°_{reac} para esta reacción? *b*) La radiación solar produce alrededor de 7.0×10^{14} kg de glucosa al año en la Tierra. ¿Cuál es el cambio de ΔH° correspondiente?

6.78 Una muestra de 2.10 moles de ácido acético cristalino, inicialmente a 17.0°C, se deja fundir a 17.0°C y posteriormente se calienta a 118.1°C (su punto de ebullición normal) a 1.00 atm. La muestra se deja evaporar a 118.1°C y rápidamente se enfría a 17.0°C, cristalizándose de nuevo. Calcule ΔH° para el proceso total descrito.

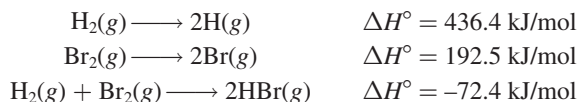
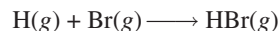
6.79 Calcule el trabajo realizado, en joules, por la reacción

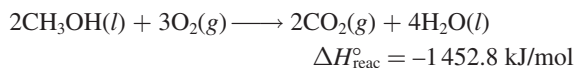
$$2Na(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2NaOH(ac) + H_2(g)$$

cuando 0.34 g de Na reaccionan con agua para formar hidrógeno gaseoso a 0°C y 1.0 atm.

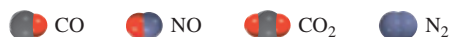
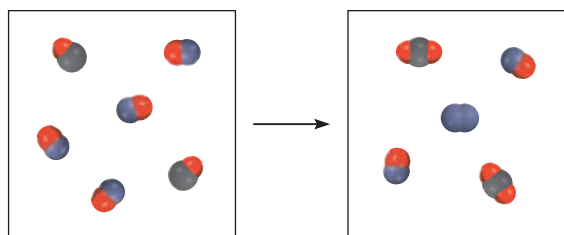
6.80 Se cuenta con los siguientes datos:

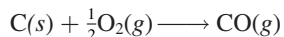
$$H_2(g) \longrightarrow 2H(g) \qquad \Delta H^\circ = 436.4 \text{ kJ/mol}$$
$$Br_2(g) \longrightarrow 2Br(g) \qquad \Delta H^\circ = 192.5 \text{ kJ/mol}$$
$$H_2(g) + Br_2(g) \longrightarrow 2HBr(g) \qquad \Delta H^\circ = -72.4 \text{ kJ/mol}$$

Calcule ΔH° para la reacción

$$H(g) + Br(g) \longrightarrow HBr(g)$$

6.81 El metanol (CH_3OH) es un disolvente orgánico que también se utiliza como combustible en algunos motores de automóviles. Calcule la entalpía estándar para la formación del metanol, a partir de los siguientes datos:

$$2CH_3OH(l) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 4H_2O(l)$$
$$\Delta H^\circ_{reac} = -1\,452.8 \text{ kJ/mol}$$

6.82 Se coloca una muestra de 44.0 g de un metal desconocido a 99.0°C en un calorímetro a presión constante que contiene 80.0 g de agua a 24.0°C. Se encontró que la temperatura final del sistema fue de 28.4°C. Calcule el calor específico del metal. (La capacidad calorífica del calorímetro es de 12.4 J/°C.)

6.83 Usando los datos del apéndice 3 calcule el cambio entálpico para la reacción gaseosa que se muestra aquí. (*Sugerencia:* Primero determine el reactivo limitante.)

6.84 El "gas productor" (monóxido de carbono) se prepara haciendo pasar aire sobre coque calentado al rojo:

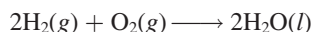
$$C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g)$$

El gas de agua (mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno) se prepara haciendo pasar vapor de agua sobre coque calentado al rojo:

$$C(s) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g)$$

Durante muchos años, tanto el gas productor como el gas de agua se utilizaron como combustibles industriales y domésticos. La producción de estos gases en gran escala se hacía de manera alterna, es decir, primero se obtenía gas productor, luego gas de agua y así sucesivamente. Mediante un razonamiento termoquímico explique por qué se eligió este procedimiento.

6.85 Compare el calor producido por la combustión completa de 1 mol de metano (CH_4) con el calor producido por la combustión de un mol de gas de agua (0.50 moles de H_2 y 0.50 moles de CO), en las mismas condiciones. A partir de su respuesta, ¿sería preferible utilizar metano en lugar de gas de agua como combustible? Sugiera otras dos razones que expliquen la preferencia del metano sobre el gas de agua como combustible.

6.86 La llamada economía del hidrógeno se basa en la producción del hidrógeno a partir de agua, utilizando la energía solar. El gas se quema posteriormente como combustible:

$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l)$$

La ventaja principal de utilizar hidrógeno como combustible es que no contamina. Una gran desventaja es que, al ser un gas, es más difícil de almacenar que los líquidos o sólidos. Calcule el volumen de hidrógeno gaseoso, a 25°C y 1.00 atm, que se requiere para producir una cantidad de energía equivalente a la que se produce por la combustión de un galón de octano (C_8H_{18}). La densidad del octano es de 2.66 kg/gal y su entalpía estándar de formación es −249.9 kJ/mol.

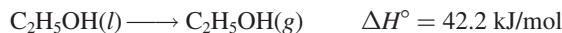
6.87 Tanto el etanol (C_2H_5OH) como la gasolina (que se supone que está constituida en su totalidad por octano, C_8H_{18}) se utilizan como combustibles para automóviles. Si la gasolina se vende a 4.50 dólares/gal, ¿cuál debe ser el precio del etanol para proporcionar la misma cantidad de calor por dólar? La densidad y ΔH_f° del octano son 0.7025 g/mL y –249.9 kJ/mol, y los del etanol son 0.7894 g/mL y –277.0 kJ/mol, respectivamente. 1 gal = 3.785 L.

6.88 ¿Qué volumen de etano (C_2H_6), medido a 23.0°C y 752 mmHg, se requiere para calentar 855 g de agua desde 25.0 hasta 98.0°C?

6.89 Si la energía se conserva, ¿cómo es posible que se presente una crisis energética?

6.90 El calor de evaporación de un líquido (ΔH_{evap}) es la energía que se requiere para evaporar 1.00 g del líquido en su punto de ebullición. En un experimento se colocaron 60.0 g de nitrógeno líquido (punto de ebullición de –196°C) en un vaso desechable de espuma de poliuretano que contiene 2.00×10^2 g de agua a 55.3°C. Calcule el calor molar de evaporación del nitrógeno líquido si la temperatura final del agua es de 41.0°C.

6.91 Explique por qué se experimenta una sensación de enfriamiento cuando se frota etanol sobre la piel, sabiendo que

$$C_2H_5OH(l) \longrightarrow C_2H_5OH(g) \qquad \Delta H^\circ = 42.2 \text{ kJ/mol}$$

6.92 ¿Para cuáles de las siguientes reacciones $\Delta H^\circ_{reac} = \Delta H^\circ_f$?

a) $H_2(g) + S(\text{rómbico}) \longrightarrow H_2S(g)$

b) $C(\text{diamante}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$

c) $H_2(g) + CuO(s) \longrightarrow H_2O(l) + Cu(s)$

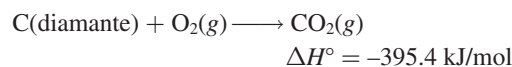
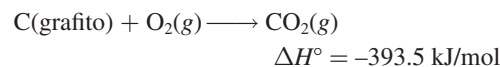
d) $O(g) + O_2(g) \longrightarrow O_3(g)$

6.93 Calcule el trabajo realizado (en joules) cuando se congela 1.0 mol de agua a 0°C y 1.0 atm. Los volúmenes de un mol de agua y de hielo son 0.0180 L y 0.0196 L, respectivamente.

6.94 Una muestra de 0.020 moles de un gas inicialmente con un volumen de 0.050 L a 20°C se expande a temperatura constante hasta un volumen de 0.50 L. Calcule el trabajo realizado (en joules) por el gas si se expande *a*) contra el vacío y *b*) contra una presión constante de 0.20 atm. *c*) Si el gas del inciso *b*) se expande hasta que su presión se iguala a la presión externa, ¿cuál será su volumen final al detenerse la expansión y cuál será el trabajo realizado?

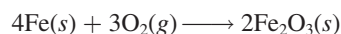
6.95 Calcule la entalpía estándar de formación del diamante, sabiendo que

$$C(\text{grafito}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -393.5 \text{ kJ/mol}$$

$$C(\text{diamante}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -395.4 \text{ kJ/mol}$$

6.96 *a*) Para lograr una mayor eficiencia, el congelador de un refrigerador debe estar repleto de alimentos. ¿Cuál es la base termoquímica de esta recomendación? *b*) Empezando a la misma temperatura, el té y el café permanecen calientes durante más tiempo en un termo que una sopa de pasta en caldo de pollo. Sugiera una explicación.

6.97 Calcule el cambio de entalpía estándar para el proceso de fermentación. (Vea el problema 3.72.)

6.98 Los esquiadores y la gente que realiza actividades a la intemperie en climas fríos disponen de ciertos hornos portátiles. La envoltura de papel del paquete, permeable al aire, contiene una mezcla de hierro en polvo, cloruro de sodio y otros componentes, todo humedecido con un poco de agua. La reacción exotérmica que produce el calor es muy común, es decir, la formación de herrumbre a partir del hierro:

$$4Fe(s) + 3O_2(g) \longrightarrow 2Fe_2O_3(s)$$

Cuando se retira la envoltura de plástico, las moléculas de O_2 penetran a través del papel, provocando el inicio de la reacción. Un recipiente común contiene 250 g de hierro para calentar las manos o los alimentos durante más de cuatro horas. ¿Cuánto calor (en kJ) se produce a partir de esta reacción? (*Sugerencia:* Vea los valores de ΔH_f° en el apéndice 3.)

6.99 Una persona come 0.50 libras de queso (lo que representa una energía de 4 000 kJ). Suponga que no almacena energía en su cuerpo. ¿Qué masa de agua (en gramos) es necesario que transpire para mantener su temperatura original? (Se necesitan 44.0 kJ para evaporar 1 mol de agua.)

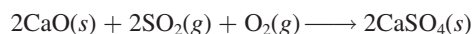
6.100 Se calcula que el volumen total del océano Pacífico es de 7.2×10^8 km^3. Una bomba atómica mediana produce 1.0×10^{15} J de energía al hacer explosión. Calcule el número de bombas atómicas que se necesitan para liberar la cantidad suficiente de energía capaz de aumentar la temperatura del agua del océano Pacífico en 1°C.

6.101 Una muestra de 19.2 g de hielo seco (dióxido de carbono sólido) se deja sublimar (evaporar) en un aparato como el que se muestra en la figura 6.5. Calcule el trabajo de expansión realizado en contra de una presión externa constante de 0.995 atm y a una temperatura constante de 22°C. Suponga que el volumen inicial del hielo seco es insignificante y que el CO_2 se comporta como un gas ideal.

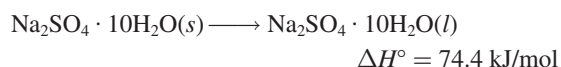
6.102 La entalpía de combustión del ácido benzoico (C_6H_5COOH) por lo general se utiliza como estándar para la calibración de bombas calorimétricas a volumen constante; su valor, determinado con exactitud, es de –3 226.7 kJ/mol. Cuando se queman 1.9862 g de ácido benzoico, la temperatura aumenta desde 21.84 hasta 25.67°C. ¿Cuál es la capacidad calorífica del calorímetro? (Suponga que la cantidad de agua que rodea al calorímetro es exactamente de 2 000 g.)

6.103 La combustión 25.0 g de una mezcla gaseosa de H_2 y CH_4 libera 2 354 kJ de calor. Calcule la cantidad de cada uno de los gases en gramos.

6.104 El óxido de calcio (CaO) se utiliza para eliminar el dióxido de azufre generado por las estaciones eléctricas con base en la combustión del carbón

$$2CaO(s) + 2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CaSO_4(s)$$

Calcule el cambio de entalpía para este proceso si a diario se eliminan 6.6×10^5 g de SO_2 mediante este proceso.

6.105 La sal de Glauber, sulfato de sodio decahidratado ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) tiene una transición de fase (es decir, de fusión o de congelación) a una conveniente temperatura de 32°C:

$$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O(s) \longrightarrow Na_2SO_4 \cdot 10H_2O(l) \quad \Delta H^\circ = 74.4 \text{ kJ/mol}$$

Por esta razón, este compuesto se utiliza para regular la temperatura en los hogares. Se coloca en bolsas de plástico en el techo de una habitación. Durante el día, el proceso de fusión que es endotérmico absorbe calor de los alrededores, enfriando la habitación. Durante la noche, libera calor mientras se congela. Calcule la masa de sal de Glauber, en kilogramos, que se necesita para disminuir 8.2°C la temperatura del aire de una habitación a 1.0 atm. Las dimensiones de la habitación son de 2.80 m × 10.6 m × 17.2 m, el calor específico del aire es de 1.2 J/g · °C y la masa molar del aire puede tomarse como 29.0 g/mol.

6.106 Un globo de 16 m de diámetro se infla con helio a 18°C. *a*) Calcule la masa de He en el globo, suponiendo un comportamiento ideal. *b*) Calcule el trabajo realizado (en joules) durante el proceso de inflado si la presión atmosférica es de 98.7 kPa.

6.107 Se adiciona un exceso de zinc metálico a 50.0 mL de una disolución de $AgNO_3$ 0.100 *M* en un calorímetro a presión constante como el que se muestra en la figura 6.9. Como resultado de la reacción

$$Zn(s) + 2Ag^+(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + 2Ag(s)$$

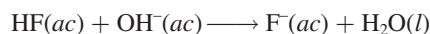
la temperatura se eleva de 19.25 a 22.17°C. Si la capacidad calorífica del calorímetro es de 98.6 J/°C, calcule el cambio de entalpía para la reacción anterior con una base molar. Suponga que la densidad y el calor específico de la disolución son las mismas que las del agua e ignore los calores específicos de los metales.

6.108 *a*) Una persona bebe cuatro vasos de agua fría (3.0°C) diariamente. El volumen de cada vaso es de 2.5×10^2 mL. ¿Cuánto calor (en kJ) tiene que suministrar el cuerpo para elevar la temperatura del agua a 37°C, que es la temperatura corporal? *b*) ¿Cuánto calor pierde el cuerpo si se ingieren 8.0×10^2 g de nieve a 0°C para quitar la sed? (La cantidad de calor necesario para fundir la nieve es de 6.01 kJ/mol.)

6.109 Un manual para conductores establece que la longitud para detenerse se cuadriplica conforme se duplica la velocidad; es decir, si un automóvil con una velocidad de 25 millas por hora recorre 30 pies antes de detenerse, entonces un automóvil con una velocidad de 50 millas por hora recorrerá 120 pies antes de detenerse. Justifique esto utilizando la mecánica y la primera ley de la termodinámica. [Suponga que cuando un automóvil se detiene, su energía cinética ($\frac{1}{2}mu^2$) se convierte totalmente en calor.]

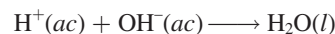
6.110 La entalpía estándar de formación de HF(*ac*), a 25°C, es de –320.1 kJ/mol; de OH^- (*ac*) es de –229.6 kJ/mol; de F^- (*ac*) es de –329.1 kJ/mol y de $H_2O(l)$ es de –285.8 kJ/mol.

a) Calcule la entalpía estándar de neutralización de HF(*ac*):

$$HF(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow F^-(ac) + H_2O(l)$$

b) Utilizando el valor de –56.2 kJ como el cambio de entalpía estándar para la reacción

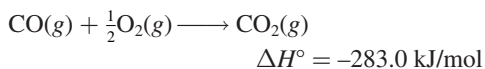
$$H^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O(l)$$

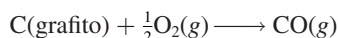
calcule el cambio de entalpía estándar para la reacción

$$HF(ac) \longrightarrow H^+(ac) + F^-(ac)$$

6.111 ¿Por qué el frío, el aire húmedo y caliente, y el aire húmedo son más desagradables que el aire seco a la misma

temperatura? (Los calores específicos del vapor de agua y del aire son aproximadamente 1.9 J/g · °C y 1.0 J/g · °C, respectivamente.)

6.112 A partir de la entalpía de formación del CO_2 y de la siguiente información calcule la entalpía estándar de formación del monóxido de carbono (CO).

$$CO(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H° = -283.0 \text{ kJ/mol}$$

¿Por qué no es posible obtenerlo directamente, midiendo la entalpía de la siguiente reacción?

$$C(\text{grafito}) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g)$$

6.113 Una persona que pesa 46 kg bebe aproximadamente 500 g de leche, que tiene un valor "calórico" aproximado de 3.0 kJ/g. Si sólo 17% de la energía de la leche se convierte en trabajo mecánico, ¿hasta qué altura (en metros) podrá subir dicha persona, basándose en esta cantidad de energía? [*Sugerencia:* El trabajo realizado durante el ascenso está dado por mgh, donde m es la masa (en kilogramos), g es la aceleración gravitacional (9.8 m/s^2) y h es la altura (en metros)].

6.114 La altura de las cataratas del Niágara, hacia el lado de Estados Unidos, es de 51 metros. *a*) Calcule la energía potencial de 1.0 g de agua en la parte alta de las cataratas en relación con el nivel del piso. *b*) ¿Cuál es la velocidad de caída del agua si toda la energía potencial se convierte en energía cinética? *c*) ¿Cuál sería el aumento en la temperatura del agua si toda la energía cinética se transformara en calor? (Consulte el problema 6.113 para recabar algunos de los datos necesarios.)

6.115 En el siglo XIX, dos científicos llamados Dulong y Petit observaron que para un elemento sólido, el producto de su masa molar por su calor específico es aproximadamente de 25 J/°C. Esta observación, actualmente conocida como ley de Dulong y Petit, se utilizó para calcular el calor específico de los metales. Verifique la ley para los metales que se encuentran en la tabla 6.2. La ley no se cumple para uno de los metales. ¿De cuál se trata? ¿Por qué?

6.116 Determine la entalpía estándar de formación del etanol (C_2H_5OH) a partir de su entalpía estándar de combustión (–1 367.4 kJ/mol).

6.117 El acetileno (C_2H_2) y el benceno (C_6H_6) tienen la misma fórmula empírica. De hecho, es posible obtener benceno a partir de acetileno, como sigue:

$$3C_2H_2(g) \longrightarrow C_6H_6(l)$$

Las entalpías de combustión para C_2H_2 y C_6H_6 son de –1 299.4 kJ/mol y –3 267.4 kJ/mol, respectivamente. Calcule la entalpía estándar de formación de C_2H_2 y de C_6H_6 y, con estos valores, el cambio de entalpía para la formación de C_6H_6 a partir de C_2H_2.

6.118 Se coloca un cubo de hielo a 0°C en un vaso desechable de espuma de poliuretano, que contiene 361 g de un refresco a 23°C. El calor específico del refresco es aproximadamente el mismo que el del agua. Después de que el hielo y el refresco alcanzan una temperatura de equilibrio de 0°C, permanece un poco de hielo. Determine la masa de hielo que se fundió. Ignore la capacidad calorífica del vaso desechable. (*Sugerencia:* Se necesitan 334 J para fundir 1 g de hielo a 0°C.)

6.119 Una compañía de gas de Massachusetts cobra 1.30 dólares por 15 pies^3 de gas natural (CH_4) medido a 20°C y 1.0 atm. Calcule el costo de calentar 200 mL de agua (suficiente para preparar una taza de café o té) desde 20 hasta 100°C. Suponga que sólo 50% del calor generado por la combustión se utiliza para calentar el agua, el resto se pierde en los alrededores.

6.120 Calcule la energía interna de un pequeño dirigible Goodyear lleno con helio gaseoso a 1.2×10^5 Pa. El volumen del dirigible es de 5.5×10^3 m^3. Si toda la energía se utiliza para calentar 10.0 toneladas de cobre a 21°C, calcule la temperatura final del metal. (*Sugerencia:* Vea la sección 5.7 para calcular la energía interna de un gas. 1 ton = 9.072×10^5 g.)

6.121 En general, las reacciones de descomposición son endotérmicas, en tanto que las reacciones de combinación son exotérmicas. Proporcione una explicación cualitativa para estas tendencias.

6.122 El acetileno (C_2H_2) se puede obtener por la reacción de carburo de calcio (CaC_2) con agua. *a*) Escriba una ecuación para la reacción. *b*) ¿Cuál es la cantidad máxima de calor (en joules) que se obtiene por la combustión de acetileno, empezando con 74.6 g de CaC_2?

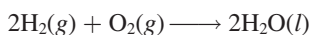
6.123 La temperatura promedio en los desiertos es alta durante el día pero muy baja durante la noche, en tanto que en regiones a lo largo de la línea costera es más moderada. Explique.

6.124 Cuando se quema 1.034 g de naftaleno ($C_{10}H_8$) en una bomba calorimétrica a volumen constante a 298 K, se liberan 41.56 kJ de calor. Calcule ΔE y ΔH para la reacción sobre una base molar.

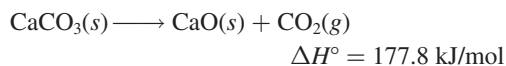
6.125 Desde un punto de vista termoquímico, explique por qué un extintor de dióxido de carbono o agua no se debe utilizar en un incendio con magnesio.

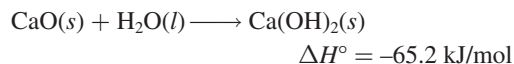
Problemas especiales

6.126 Calcule ΔE para la siguiente reacción a 298 K

$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l)$$

6.127 El término cal incluye al óxido de calcio (CaO, también llamado cal viva) y al hidróxido de calcio [$Ca(OH)_2$, también llamado cal apagada]. Se utiliza en siderurgia para eliminar impurezas ácidas, en el control de la contamina-

ción del aire para eliminar óxidos ácidos como el SO_2 y en el tratamiento de aguas. La cal viva se prepara industrialmente calentando piedra caliza ($CaCO_3$) a una temperatura superior a 2 000°C:

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ = 177.8 \text{ kJ/mol}$$

La cal apagada se produce al tratar la cal viva con agua:

$$CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s) \qquad \Delta H^\circ = -65.2 \text{ kJ/mol}$$

La reacción exotérmica de la cal viva con el agua, así como los calores específicos tan bajos tanto de la cal viva (0.946 J/g · °C) como de la cal apagada (1.20 J/g · °C), hacen que sea peligroso almacenar y transportar la cal en recipientes de madera. Los barcos de vela hechos de madera, que transportan cal, pueden incendiarse si accidentalmente el agua penetra en las bodegas. *a*) Si una muestra de 500 g de agua reacciona con una cantidad equimolar de CaO (ambos a una temperatura inicial de 25°C), ¿cuál será la temperatura final del producto $Ca(OH)_2$? Suponga que el producto absorbe todo el calor liberado en la reacción. *b*) Conociendo que las entalpías estándar de formación de CaO y H_2O son de –635.6 kJ/mol y de –285.8 kJ/mol, respectivamente, calcule la entalpía estándar para la formación de $Ca(OH)_2$.

6.128 Una muestra impura de 4.117 g de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) se quemó en un calorímetro a volumen constante con una capacidad calorífica de 19.65 kJ/ºC. Si el aumento en la temperatura es de 3.134ºC calcule el porcentaje en masa de la glucosa en la muestra. Suponga que las impurezas no se ven afectadas por el proceso de combustión. Vea el apéndice 3 en referencia a los datos termodinámicos.

6.129 Construya una tabla con los encabezados q, w, ΔE y ΔH. Para cada uno de los siguientes procesos, deduzca si cada una de las cantidades en la lista es positiva (+), negativa (–) o cero (0). *a*) Congelación del benceno. *b*) Compresión de un gas ideal a temperatura constante. *c*) Reacción del sodio con agua. *d*) Amoniaco líquido en ebullición. *e*) Calentamiento de un gas a volumen constante. *f*) Fusión del hielo.

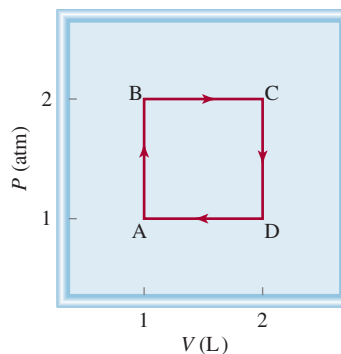
6.130 La combustión de 0.4196 g de un hidrocarburo libera 17.55 kJ de calor. Las masas de los productos son CO_2 = 1.419 g y H_2O = 0.290 g. *a*) ¿Cuál es la fórmula empírica del compuesto? *b*) Si la masa molar aproximada del compuesto es de 76 g, calcule su entalpía estándar de formación.

6.131 La actividad metabólica en el organismo humano libera aproximadamente 1.0×10^4 kJ de calor al día. Suponiendo que el cuerpo está compuesto por 50 kg de agua, ¿cuánto se elevaría la temperatura corporal si el cuerpo fuera un sistema aislado? ¿Cuánta agua debe eliminar el cuerpo como transpiración para mantener la temperatura corporal normal (37°C)? Comente sus resultados. El calor de vaporización del agua puede tomarse como 2.41 kJ/g.

6.132 Dé un ejemplo para cada una de las siguientes situaciones: *a*) agregar calor a un sistema aumenta su temperatura, *b*) agregar calor a un sistema no cambia (eleva) su temperatura y *c*) la temperatura de un sistema cambia aunque no se le agregue o extraiga calor.

6.133 A partir de los siguientes datos calcule el calor de disolución para KI:

	NaCl	NaI	KCl	KI
Energía reticular (kJ/mol)	788	686	699	632
Calor de disolución (kJ/mol)	4.0	–5.1	17.2	?

6.134 Comenzando en A, un gas ideal experimenta un proceso cíclico que implica la expansión y compresión a temperatura constante, como se muestra. Calcule el trabajo total realizado. ¿Su resultado apoya la noción de que el trabajo no es una función de estado?

6.135 Para las reacciones en fases condensadas (líquidas y sólidas), la diferencia entre ΔH y ΔE suele ser muy pequeña. Este enunciado también es válido para las reacciones llevadas a cabo en condiciones atmosféricas. Sin embargo, en ciertos procesos bioquímicos, la presión puede ser tan grande que ΔH y ΔE pueden ser muy diferentes. Un ejemplo conocido es la lenta conversión del grafito en diamante bajo la superficie terrestre. Calcule ($\Delta H - \Delta E$) para la conversión de 1 mol de grafito en 1 mol de diamante a una presión de 50 000 atm. Las densidades del grafito y del diamante son de 2.25 g/cm^3 y 3.52 g/cm^3, respectivamente.

Respuestas a los ejercicios de práctica

6.1 *a*) 0, *b*) –286 J. **6.2** –63 J. **6.3** -6.47×10^3 kJ. **6.4** –111.7 kJ/mol. **6.5** –34.3 kJ. **6.6** –728 kJ/mol. **6.7** 21.19ºC. **6.8** 22.49ºC. **6.9** 87.3 kJ/mol. **6.10** –41.83 kJ/g.

MISTERIO DE LA

química

El neumático explosivo*

Se suponía que era un trabajo rutinario: arreglar un neumático ponchado del automóvil de Harvey Smith. El dueño del "Garaje de Tom", Tom Lee, le dio el neumático a Jerry para que lo reparara mientras él despachaba gasolina de una bomba. Minutos después, Tom escuchó una fuerte explosión. Corrió al interior del garaje y encontró el neumático destrozado, una pared derrumbada, el equipo dañado y a Jerry en el piso, inconsciente y sangrante. Por fortuna las heridas de Jerry no eran graves. Mientras se recuperaba en el hospital se aclaró el misterio del neumático explosivo.

Cuando Harvey conducía su automóvil, un neumático pasó sobre un clavo y se reventó. Como es un conductor previsor, llevaba en el automóvil el recipiente de lata adecuado para la reparación instantánea de neumáticos, de modo que lo infló y llegó a casa sin problemas. El envase para arreglar neumáticos que Harvey utilizó contenía látex (hule natural) disuelto en un líquido propulsor, consistente en una mezcla de propano (C_3H_8) y butano (C_4H_{10}). El propano y el butano son gases en condiciones atmosféricas, pero existen como líquidos bajo presión en botes de lata apropiados. Al presionar la válvula se abre la lata y libera la presión interna. La mezcla hierve y forma espuma de hule, que el gas propelente inyecta dentro del neumático, para sellar el pinchazo al mismo tiempo que infla el neumático.

La presión en un neumático bajo es aproximadamente de una atmósfera, es decir, alrededor de 15 libras por pulgada cuadrada. Al utilizar el aerosol, Harvey infló el neumático a una presión de 35 psi, que es la presión manométrica y es la presión del neumático por *encima* de la presión atmosférica. Así, la presión total en el neumático era, realmente, de (15 + 35) psi, o 50 psi. El problema de utilizar gases naturales, como el propano y el butano, como propelentes es que se inflaman con facilidad. De hecho, estos gases reaccionan en forma explosiva con el aire, a una concentración entre 2 y 9% en volumen. Jerry, consciente del riesgo que corría al reparar el neumático de Harvey, tomó precauciones para evitar un accidente. Primero sacó del neumático el exceso del gas. Después lo volvió a inflar a 35 psi con aire y repitió el procedimiento. Esto es un proceso de dilución que intenta disminuir en forma gradual la concentración de propano y butano. El hecho de que el neumático explotara significa que Jerry no diluyó los gases lo suficiente. Pero, ¿qué provocó la explosión?

Cuando Jerry encontró el orificio del clavo en el neumático utilizó una especie de lima, una herramienta metálica, para limpiar el neumático y quitar el sello de hule antes de aplicar el nuevo parche y el líquido sellador. Lo último que Jerry recordaba era que estaba sacando las pinzas del orificio del neumático. Lo siguiente que supo es que estaba en el hospital, lleno de heridas. Para resolver este misterio utilice los siguientes indicios.

---

* Adaptación autorizada de "The Exploding Tire", por Jay A. Young, CHEM MATTERS, abril, 1988, p. 12. Derechos reservados 1995 American Chemical Society.

Indicios químicos

1. Escriba las ecuaciones balanceadas para la combustión de propano y butano. Los productos son dióxido de carbono y agua.
2. Cuando Harvey infló su neumático ponchado a 35 psi, la composición en volumen de los gases propano y butano está dada por (35 psi/50 psi) $\times$ 100%, es decir, 70%. Cuando Jerry desinfló el neumático por primera ocasión, la presión disminuyó a 15 psi, pero la composición se mantuvo a 70%. Con base en estos hechos, calcule la composición porcentual de propano y butano al final de los dos pasos: desinflado-inflado. ¿Llega al intervalo de explosión?
3. El neumático de Harvey estaba reforzado con acero; explique cómo se pudo haber producido la ignición. (Un neumático reforzado con acero tiene dos cinturones de alambre de acero como refuerzo exterior y dos cinturones de cuerda de poliéster como refuerzo interior).

Reparador instantáneo de neumáticos.

Teoría cuántica y la estructura electrónica de los átomos

"Luces de neón" es un término genérico para la emisión atómica en la que participan varios gases nobles, mercurio y fósforo. La luz ultravioleta proveniente de átomos de mercurio excitados provoca que los tubos con revestimiento de fósforo emitan una luz fluorescente blanca y de otros colores.
Los modelos muestran átomos de helio, neón, argón y mercurio.

7

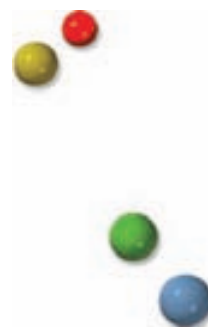
Sumario

Avance del capítulo

- Comenzaremos este capítulo con el análisis de la transición de la física clásica a la teoría cuántica. En particular entenderemos las propiedades de las ondas y de la radiación electromagnética y la formulación de Planck de la teoría cuántica. (7.1)
- La explicación de Einstein del efecto fotoeléctrico es otro paso en el desarrollo de la teoría cuántica. Para explicar sus observaciones experimentales, Einstein sugirió que la luz se comporta como un conjunto de partículas llamadas fotones. (7.2)
- Luego estudiaremos la teoría de Bohr del espectro de emisión del átomo de hidrógeno. En particular, Bohr postuló que las energías de un electrón en el átomo están cuantizadas y que las líneas de emisión son producto de las transiciones de los niveles más altos de energía a los más bajos. (7.3)
- Algunos de los misterios de la teoría de Bohr encontraron su explicación en las teorías de De Broglie, quien sugirió que los electrones se comportan como ondas. (7.4)
- Observaremos que las primeras ideas de la teoría cuántica llevaron a una nueva era en la física llamada mecánica cuántica. El principio de incertidumbre de Heisenberg estableció los límites para la medición de los sistemas mecánico-cuánticos. La ecuación de la onda de Schrödinger describe el comportamiento de los electrones en átomos y moléculas. (7.5)
- Aprenderemos que hay cuatro números cuánticos para describir un electrón en un átomo y las características de los orbitales en los cuales residen los electrones. (7.6 y 7.7)
- La configuración electrónica permite dar un seguimiento a la distribución de los electrones en un átomo y entender sus propiedades magnéticas. (7.8)
- Por último, aplicaremos las reglas para la escritura de las configuraciones electrónicas de los elementos de la tabla periódica completa. En particular, los elementos se agrupan de acuerdo con sus configuraciones electrónicas externas. (7.9)

La teoría cuántica nos ayuda a predecir y entender la función que desempeñan los electrones en la química. De cierto modo, el estudio de los átomos nos lleva a contestar las siguientes preguntas:

1. ¿Cuántos electrones están presentes en determinado átomo?
2. ¿Qué energía posee un electrón individual?
3. ¿En qué parte del átomo se encuentran los electrones?

Las respuestas a estas preguntas tienen relación directa con el comportamiento de todas las sustancias en las reacciones químicas y la búsqueda de respuestas es un marco fascinante para el presente capítulo.

7.1 De la física clásica a la teoría cuántica

Los primeros intentos de los físicos del siglo XIX para comprender el comportamiento de los átomos y de las moléculas no fueron exitosos del todo. Al suponer que las moléculas se comportan como pelotas que rebotan, los físicos fueron capaces de predecir y explicar algunos fenómenos macroscópicos, como la presión que ejerce un gas. Sin embargo, este modelo no informaba del todo la estabilidad de las moléculas; es decir, no podía explicar qué fuerzas mantenían unidos a los átomos. Pasó mucho tiempo para que se descubriera (y aún más para que se aceptara) que las propiedades de los átomos y de las moléculas *no* son gobernadas por las mismas leyes físicas que rigen a los objetos más grandes.

La nueva era de la física comenzó en 1900 con el joven físico alemán Max Planck.[1] Al examinar los datos de la radiación que emitían los sólidos calentados a diferentes temperaturas, Planck descubrió que los átomos y las moléculas emiten energía sólo en cantidades discretas o *cuanto.* Los físicos siempre habían supuesto que la energía era un proceso continuo y que en el proceso de radiación se podía liberar cualquier cantidad de energía. La *teoría cuántica* de Planck revolucionó la física. Sin duda, la serie de investigaciones que siguió a este descubrimiento modificó para siempre el concepto de la naturaleza.

Propiedades de las ondas

Figura 7.1 Ondas de agua oceánica.

Para comprender la teoría cuántica de Planck es necesario tener cierto conocimiento acerca de la naturaleza de las ondas. Podemos pensar en una ***onda*** como una *alteración vibrátil mediante la cual se transmite la energía*. Las propiedades básicas de una onda se ilustran con un tipo muy conocido de ondas: las del agua (figura 7.1). La variación regular de las crestas y los valles hace posible percibir la propagación de las ondas.

Las propiedades características de las ondas son su longitud y altura, así como el número de ondas que pasan por determinado punto en un segundo (figura 7.2). La ***longitud de onda***, λ (lambda), es la *longitud entre puntos iguales de ondas sucesivas*. La ***frecuencia***, ν (nu), es el *número de ondas que pasan por un punto particular en un segundo*. La ***amplitud*** de la onda es la *longitud vertical de la línea media de una onda a su cresta o a su valle*.

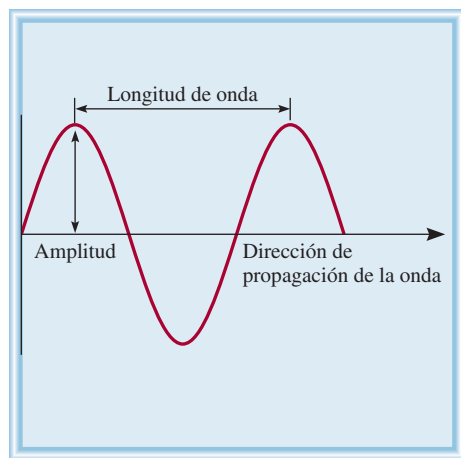
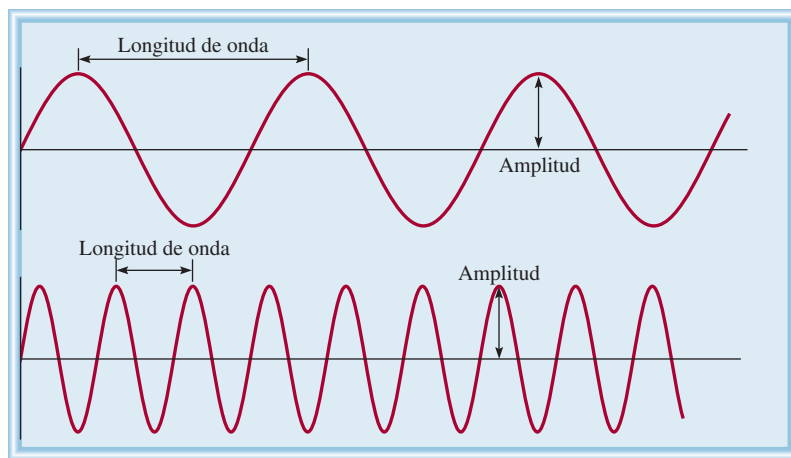
[1] Max Karl Ernst Ludwig Planck (1858-1947). Físico alemán. Planck recibió el premio Nobel de Física en 1918 por su teoría cuántica. También realizó contribuciones importantes en termodinámica y otras áreas de la física.

a)

b)

Figura 7.2 *a*) Longitud de onda y amplitud. *b*) Dos ondas que tienen diferentes longitud de onda y frecuencia. La longitud de onda de la onda superior es tres veces mayor que la de la onda inferior, pero su frecuencia es sólo un tercio de la que tiene la onda inferior. Ambas tienen la misma rapidez y amplitud.

La rapidez es otra de las propiedades importantes de una onda, que depende del tipo de onda y del medio en el cual viaja (por ejemplo, aire, agua o vacío). La rapidez (u) de una onda es el producto de su longitud y frecuencia:

$$u = \lambda\nu \tag{7.1}$$

El concepto esencial de la ecuación (7.1) se comprende mejor cuando analizamos las dimensiones físicas contenidas en los tres términos. La longitud de onda (λ) expresa la longitud de la onda, o longitud/onda. La frecuencia (ν) representa el número de ondas que pasan por un punto de referencia por unidad de tiempo, es decir, ondas/tiempo. Por tanto, el producto de estos términos tiene las dimensiones de longitud/tiempo, que es rapidez:

$$\frac{\text{longitud}}{\text{tiempo}} = \frac{\text{longitud}}{\cancel{\text{onda}}} \times \frac{\cancel{\text{ondas}}}{\text{tiempo}}$$

La longitud de onda se expresa de manera regular en unidades de metros, centímetros o nanómetros, y la frecuencia se mide en hertz (Hz), donde

$$1 \text{ Hz} = 1 \text{ ciclo/s}$$

El término "ciclo" se omite y la frecuencia se expresa como, por ejemplo, 25/s o 25s^{-1} (que se lee "25 por segundo").

Radiación electromagnética

Existen muchos tipos de ondas, como las del agua, del sonido y de la luz. En 1873, James Clerk Maxwell propuso que la luz visible se compone de ondas electromagnéticas. De acuerdo con esta teoría, una ***onda electromagnética*** *tiene un componente de campo eléctrico y un componente de campo magnético*. Ambos tienen la misma longitud de onda y frecuencia y, por tanto, igual rapidez, pero viajan en planos perpendiculares entre sí (figura 7.3). La trascendencia de la teoría de Maxwell estriba en que aporta una descripción matemática del comportamiento general de la luz. En particular, el modelo de Maxwell describe con exactitud cómo se puede propagar la energía en forma de radiación a través del espacio como una vibración de campos magnético y eléctrico. La ***radiación electromagnética*** es la *emisión y transmisión de energía en forma de ondas electromagnéticas*.

Las ondas sonoras y las del agua no son ondas electromagnéticas, pero los rayos X y las ondas de radio sí lo son.

Las ondas electromagnéticas viajan a 3.00×10^8 metros por segundo o 186 000 millas por segundo en el vacío (cantidades redondeadas). Esta rapidez varía según el medio, pero no lo suficiente para modificar de manera sustancial los cálculos. Por convención, la rapidez de las ondas electromagnéticas, que comúnmente se llama *rapidez de la luz*, se expresa con el símbolo c. La longitud de onda de las ondas electromagnéticas se expresa comúnmente en nanómetros (nm).

En la cubierta interior final de este libro se proporciona un valor más exacto de la rapidez de la luz.

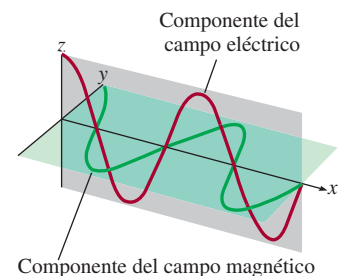



Figura 7.3 Componentes del campo eléctrico y del campo magnético de una onda electromagnética. Ambos componentes tienen la misma longitud de onda, frecuencia y amplitud, pero vibran en dos planos recíprocamente perpendiculares.

EJEMPLO 7.1

La longitud de onda de la luz verde de un semáforo es de alrededor de 522 nm. ¿Cuál es la frecuencia de esta radiación?

Estrategia Se nos proporciona la longitud de onda de una onda electromagnética y se nos pide calcular su frecuencia. Al reorganizar la ecuación (7.1) y reemplazar u con c (rapidez de la luz) resulta

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

(*continúa*)

Solución Debido a que la rapidez de la luz se da en metros por segundo, es conveniente primero convertir la longitud de onda en metros. Recuerde que 1 nm = 1×10^{-9} m (vea la tabla 1.3). Escribimos

$$\lambda = 522 \text{ nm} \times \frac{1 \times 10^{-9} \text{ m}}{1 \text{ nm}} = 522 \times 10^{-9} \text{ m}$$
$$= 5.22 \times 10^{-7} \text{ m}$$

Al sustituir la longitud de onda y la velocidad de la luz (3.00×10^8 m/s), la frecuencia es

$$\nu = \frac{3.00 \times 10^8 \text{ m/s}}{5.22 \times 10^{-7} \text{ m}}$$
$$= 5.75 \times 10^{14}\text{/s, o } 5.75 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

Verificación La respuesta muestra que cada segundo pasan 5.75×10^{14} ondas por un punto fijo cada segundo. Esta alta frecuencia concuerda con la enorme rapidez de la luz.

Problema similar: 7.7.

Ejercicio de práctica ¿Cuál es la longitud de onda (en metros) de una onda electromagnética que tiene una frecuencia de 3.64×10^7 Hz?

La figura 7.4 muestra diversos tipos de radiación electromagnética con distinta longitud de onda y frecuencia. Las ondas largas de radio se transmiten mediante grandes antenas, como las que se utilizan en las telecomunicaciones. Las ondas de luz visible, más cortas, se deben al

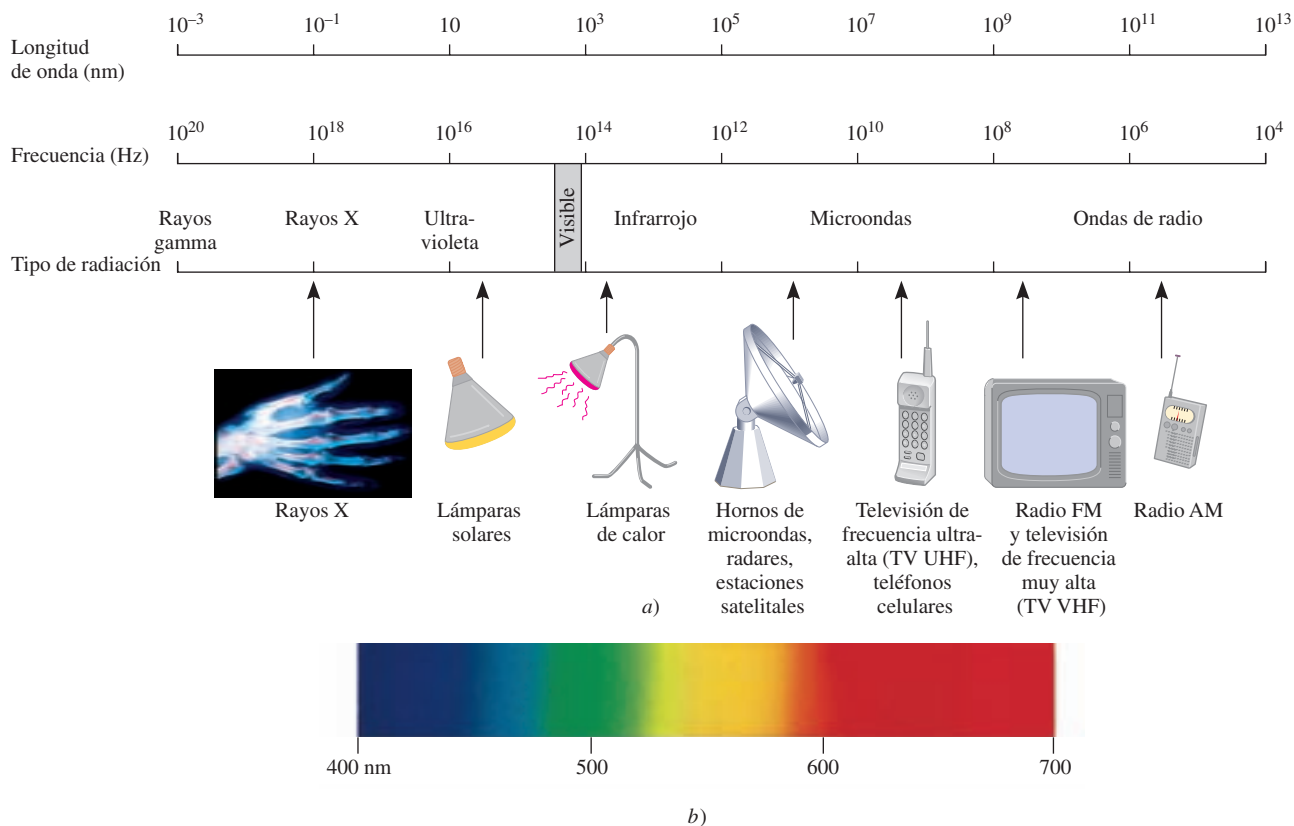



Figura 7.4 *a*) Tipos de radiación electromagnética. Los rayos gamma tienen la longitud de onda más corta y la frecuencia más alta; las ondas de radio tienen la longitud de onda más larga y la frecuencia más baja. Cada tipo de radiación abarca un intervalo específico de longitudes de onda (y frecuencias). *b*) La luz visible abarca longitudes de onda que van desde 400 nm (violeta) hasta 700 nm (rojo).

movimiento de los electrones en los átomos y moléculas. Las ondas más cortas, que también tienen la frecuencia más alta, se relacionan con los rayos γ (gamma), que se forman durante los cambios ocurridos dentro del núcleo del átomo (vea el capítulo 2). Como veremos en seguida, a medida que aumenta la frecuencia, la radiación es más energética. Así, la radiación ultravioleta, los rayos X y los rayos γ son radiaciones de alta energía.

Teoría cuántica de Planck

Cuando los sólidos se someten a calentamiento emiten radiación electromagnética que abarca una amplia gama de longitudes de onda. La luz rojiza tenue de un calentador eléctrico o la luz blanca brillante de una lámpara de tungsteno son algunos ejemplos de radiación que emiten los sólidos calentados.

Las mediciones hechas en la última parte del siglo XIX mostraron que la cantidad de energía radiante que emitía un objeto a cierta temperatura dependía de su longitud de onda. Sin embargo, la explicación de esta dependencia con la teoría ondulatoria establecida y con las leyes de la termodinámica no era del todo satisfactoria. Una de las teorías explicaba la dependencia de la longitud de onda corta pero no la de longitudes de onda más largas. Otra teoría explicaba la dependencia de longitudes más largas, pero no la de las cortas. Era como si faltara algo fundamental en las leyes de la física clásica.

Planck resolvió el problema con una suposición que se apartaba en forma radical de los conceptos establecidos. La física clásica asumía que los átomos y las moléculas emitían (o absorbían) cualquier cantidad arbitraria de energía radiante. En cambio, Planck proponía que los átomos y las moléculas emitían (o absorbían) energía sólo en cantidades discretas, como pequeños paquetes o cúmulos. A la *mínima cantidad de energía que se podía emitir (o absorber) en forma de radiación electromagnética*, Planck la llamó ***cuanto***. La energía E de sólo un cuanto de energía está dada por

$$E = h\nu \tag{7.2}$$

donde h es la *constante de Planck* y ν es la frecuencia de radiación. El valor de la constante de Planck es 6.63×10^{-34} J · s. Debido a que $\nu = c/\lambda$, la ecuación (7.2) también se puede expresar de la siguiente manera

$$E = h\frac{c}{\lambda} \tag{7.3}$$

De acuerdo con la teoría cuántica, la energía siempre se emite en múltiplos de $h\nu$; por ejemplo, $h\nu$, 2 $h\nu$, 3 $h\nu$, . . ., etc., pero nunca en cantidades como 1.67 $h\nu$ o 4.98 $h\nu$. Cuando Planck presentó su teoría, no podía explicar por qué las energías debían ser fijas (finitas), o cuantizadas. Sin embargo, con esta hipótesis no tuvo problemas para correlacionar los datos experimentales de las emisiones de los sólidos en *toda* la gama de longitudes de onda; todas se explicaban con la teoría cuántica.

La idea de que la energía debía estar cuantizada o "empaquetada" tal vez parezca extraña, pero el concepto cuántico tiene muchas analogías. Por ejemplo, una carga eléctrica también está cuantizada; sólo puede haber múltiplos enteros de e, la carga del electrón. La materia misma está cuantizada, por el número de electrones, protones y neutrones, y el número de átomos que hay en una muestra de materia también debe ser un entero. Del mismo modo, el sistema monetario de Estados Unidos está basado en un "cuanto" de valor, el penny o centavo de dólar. Incluso los procesos que suceden en los organismos vivos están cuantizados. Los huevos que pone una gallina son cuantizados, y una gata preñada puede parir un número entero de gatitos, nunca una mitad o tres cuartos de un gatito.

Revisión de conceptos

¿Por qué hay radiación sólo en los UV pero no en la región visible o infrarroja responsable del bronceado?

7.2 El efecto fotoeléctrico

En 1905, sólo cinco años después de que Planck presentara su teoría cuántica, Albert Einstein[2] la utilizó para resolver otro misterio en la física: el ***efecto fotoeléctrico***, un fenómeno en el que los *electrones son expulsados desde la superficie de ciertos metales que se han expuesto a la luz de al menos determinada frecuencia mínima*, y que se conoce como *frecuencia umbral* (figura 7.5). El número de electrones liberados, no su energía, era proporcional a la intensidad (o brillantez) de la luz. No importaba qué tan intensa fuera la luz, los electrones no se liberaban cuando la frecuencia no llegaba al umbral.

La ecuación para la energía del fotón tiene la misma forma que la ecuación (7.2) porque, como veremos más adelante, la radiación electromagnética se emite y se absorbe en forma de fotones.

La teoría de la onda de luz no podía explicar el efecto fotoeléctrico, pero Einstein partió de una extraordinaria hipótesis al considerar que un rayo de luz es, en realidad, un torrente de partículas. Tomando como punto de partida la teoría cuántica de Planck, Einstein dedujo que cada una de estas *partículas de luz*, que ahora se conocen como ***fotones***, debe poseer una energía E, de acuerdo con la ecuación

$$E = h\nu$$

donde ν es la frecuencia de la luz.

Figura 7.5 Aparato para estudiar el efecto fotoeléctrico. La luz de cierta frecuencia cae sobre una superficie metálica limpia. El electrodo positivo atrae hacia sí los electrones expulsados. Un detector registra el flujo de electrones. Los medidores de luz que se utilizan en las cámaras fotográficas se basan en el efecto fotoeléctrico.

EJEMPLO 7.2

Calcule la energía (en joules) de: *a*) un fotón con una longitud de onda de 5.00×10^4 nm (región infrarroja) y *b*) un fotón que tiene una longitud de onda de 5.00×10^{-2} nm (región de los rayos X).

Estrategia Tanto en *a*) como en *b*) se nos proporciona la longitud de onda de un fotón y se nos pide calcular su energía por medio de la ecuación (7.3). La constante de Planck se da en el texto y en la parte interior de la cubierta final del libro.

Solución *a*) A partir de la ecuación (7.3),

$$\begin{aligned} E &= h\frac{c}{\lambda} \\ &= \frac{(6.63 \times 10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s})(3.00 \times 10^{8}\ \text{m/s})}{(5.00 \times 10^{4}\ \text{nm})\dfrac{1 \times 10^{-9}\ \text{m}}{1\ \text{nm}}} \\ &= 3.98 \times 10^{-21}\ \text{J} \end{aligned}$$

Ésta es la energía de un solo fotón con una longitud de onda de 5.00×10^4 nm.

b) Siguiendo el mismo procedimiento que en *a*), podemos mostrar que la energía del fotón que tiene una longitud de onda de 5.00×10^{-2} nm es de 3.98×10^{-15} J.

(*continúa*)

[2] Albert Einstein (1879-1955). Físico de origen alemán. Es considerado por muchos uno de los dos físicos más grandes que el mundo ha conocido (el otro fue Isaac Newton). Los tres ensayos (sobre la relatividad especial, el movimiento browniano y el efecto fotoeléctrico) que publicó en 1905 mientras trabajaba como asistente técnico en una oficina suiza de patentes en Berna influyeron profundamente en el desarrollo de la física. Recibió el premio Nobel de Física en 1921 por su explicación del efecto fotoeléctrico.

Verificación Como la energía de un fotón aumenta conforme disminuye la longitud de onda, observamos que un fotón de "rayos X" es 1×10^6, o un millón de veces, más energético que un fotón "infrarrojo".

Problema similar: 7.15.

Ejercicio de práctica La energía de un fotón es de 5.87×10^{-20} J. ¿Cuál es su longitud de onda en nanómetros?

Los electrones se mantienen unidos en el metal por fuerzas de atracción y, para emitirlos, se necesita una luz que tenga una frecuencia suficientemente alta (es decir, una energía suficiente). El rayo de luz que incide sobre una superficie metálica puede compararse con la descarga de un rayo de partículas, fotones, sobre los átomos del metal. Si la frecuencia de los fotones es de una magnitud tal que $h\nu$ es exactamente igual a la energía de enlace de los electrones en el metal, entonces la luz tendrá la energía suficiente para emitirlos. Con una luz de mayor frecuencia, los electrones no sólo serán emitidos, también adquirirán cierta energía cinética. Esto se resume en la siguiente ecuación

$$h\nu = \text{KE} + W \tag{7.4}$$

donde KE es la energía cinética del electrón emitido y W es la función del trabajo, que es una medida de cuán fuerte están unidos los electrones en el metal. La ecuación (7.4) puede reescribirse como

$$\text{KE} = h\nu - W$$

para mostrar que, cuanto más energético sea el fotón (es decir, cuanto mayor sea su frecuencia), mayor será la energía cinética del electrón emitido.

Ahora consideremos dos rayos de luz que tienen la misma frecuencia (que es mayor que la frecuencia umbral) pero diferentes intensidades. El rayo de luz más intenso consta de un mayor número de fotones; por consiguiente, emite más electrones de la superficie del metal que el rayo de luz más débil. Así que cuanto más intensa sea la luz, mayor será el número de electrones emitidos por el metal de prueba; a mayor frecuencia de la luz, mayor energía cinética de los electrones emitidos.

EJEMPLO 7.3

La función de trabajo del metal cesio es de 3.42×10^{-19} J. *a*) Calcule la frecuencia mínima de luz requerida para liberar electrones del metal. *b*) Calcule la energía cinética del electrón expulsado si se usa luz de frecuencia 1.00×10^{15} s^{-1} para irradiar el metal.

Estrategia *a*) La relación entre la función de trabajo de un elemento y la frecuencia de la luz está dada por la ecuación (7.4). La frecuencia mínima de la luz necesaria para desprender el electrón es el punto en que la energía cinética del electrón expulsado es cero. *b*) Si se conoce tanto la función de trabajo como la frecuencia de la luz, podemos hallar el valor de la energía cinética del electrón expulsado.

Solución *a*) Si KE = 0 en la ecuación (7.4), escribimos

$$h\nu = W$$

(*continúa*)

Por tanto,

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{W}{h} = \frac{3.42 \times 10^{-19} \text{ J}}{6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}} \\ &= 5.16 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

b) Al reordenar la ecuación (7.4) se tiene

$$\begin{aligned} \text{KE} &= h\nu - W \\ &= (6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})(1.00 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}) - 3.42 \times 10^{-19} \text{ J} \\ &= 3.21 \times 10^{-19} \text{ J} \end{aligned}$$

Comprobación La energía cinética del electrón expulsado (3.21×10^{-19} J) es menor que la energía del fotón (6.63×10^{-19} J). Por tanto, la respuesta es razonable.

Problemas similares: 7.21, 7.22.

Ejercicio de práctica La función de trabajo del metal titanio es de 6.93×10^{-19} J. Calcule la energía cinética de los electrones expulsados si se utiliza luz de frecuencia 2.50×10^{15} s^{-1} para irradiar el metal.

La teoría de Einstein acerca de la luz significó un dilema para los científicos. Por un lado, dicha teoría explicaba satisfactoriamente el efecto fotoeléctrico. Pero, por el otro, la teoría de partícula de la luz no era consistente con su conocido comportamiento de onda. La única forma de resolver este dilema era aceptar la idea de que la luz posee propiedades *tanto* de partícula como de onda. Acorde con el tipo de experimento, la luz se comporta como onda o como torrente de partículas. Este concepto se apartaba en forma radical de lo que pensaban los físicos sobre la materia y la radiación, y tomó mucho tiempo para que se aceptara. En la sección 7.4 veremos que la naturaleza dual (partículas y ondas) no es exclusiva de la luz, sino que es característica de toda la materia, incluidos los electrones.

Revisión de conceptos

Una superficie metálica limpia se irradia con luz de tres diferentes longitudes de onda λ_1, λ_2 y λ_3. Las energías cinéticas de los electrones expulsados son las siguientes: λ_1: 2.9×10^{-20} J; λ_2: aproximadamente cero; λ_3: 4.2×10^{-19} J. ¿Cuál luz tiene la longitud de onda menor y cuál la mayor?

7.3 Teoría de Bohr del átomo de hidrógeno

Las investigaciones de Einstein prepararon el camino para resolver otro "misterio" de la física del siglo XIX: los espectros de emisión de los átomos.

Espectros de emisión

Desde el siglo XVII, época en que Newton demostró que la luz solar está formada de diversos componentes de color que al volver a combinarlos producen la luz blanca, los físicos y químicos ya habían estudiado las características de los ***espectros de emisión***, es decir, los *espectros continuos o de líneas de radiación emitida por las sustancias*. Es posible observar un espectro de emisión de una sustancia al "energizar" una muestra de material mediante energía térmica, o bien con alguna otra forma de energía (como una descarga eléctrica de alto voltaje). Así, una barra de hierro calentada al "rojo" o al "blanco" incandescente, recién sacada de la fuente de calentamiento, emite un resplandor característico. Este resplandor es la parte del espectro

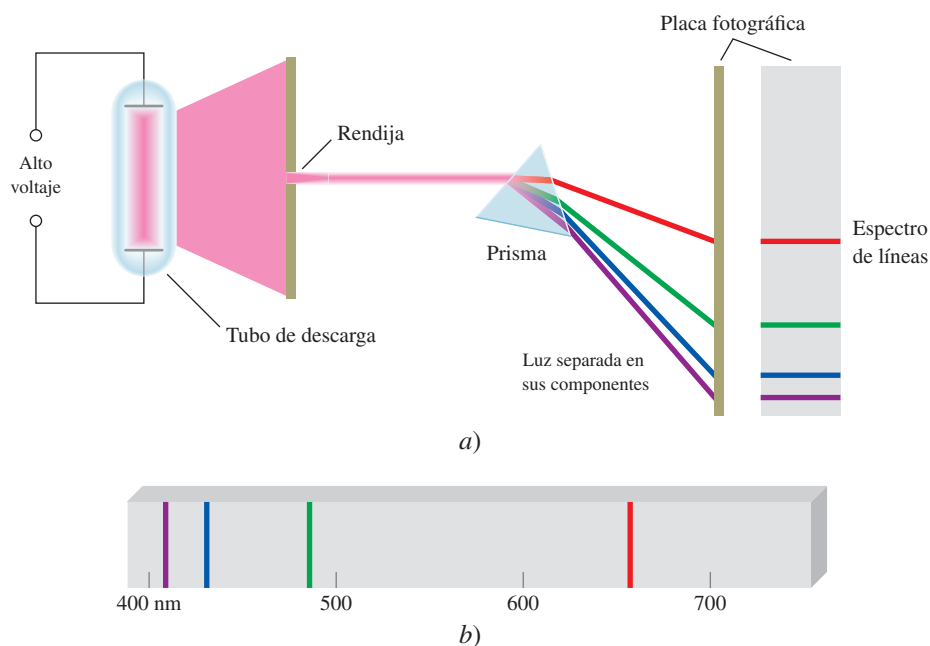



Figura 7.6 *a)* Dispositivo experimental para estudiar los espectros de emisión de átomos y moléculas. El gas en estudio se encuentra en un tubo de descarga que contiene dos electrodos. Al fluir los electrones del electrodo negativo al electrodo positivo, chocan con el gas. Este proceso de choque finalmente provoca la emisión de la luz por parte de los átomos (o moléculas). La luz emitida se separa en sus componentes por medio de un prisma. Cada componente de color se enfoca en una posición definida, de acuerdo con su longitud de onda, y da lugar a una imagen colorida sobre la placa fotográfica. Las imágenes a color se denominan líneas espectrales. *b)* Espectro de emisión de líneas de los átomos de hidrógeno.

visible para el ojo humano. El calor de esta misma barra representa otra parte de su espectro de emisión: la región infrarroja. Los espectros de emisión de los sólidos calentados tienen una característica común con el espectro solar: ambos son continuos; esto es, todas las longitudes de onda de la luz visible están representadas en estos espectros (vea la región visible en la figura 7.4).

Por su parte, los espectros de emisión de los átomos en fase gaseosa no muestran una distribución continua de longitudes de onda del rojo al violeta; más bien, los átomos producen líneas brillantes en distintas partes del espectro visible. Estos ***espectros de líneas*** corresponden a la *emisión de la luz sólo a ciertas longitudes de onda*. La figura 7.6 muestra un esquema de un tubo de descarga que se emplea para estudiar los espectros de emisión; en la figura 7.7 en la página 284 se muestra el color que emiten los átomos de hidrógeno en un tubo de descarga.

Cada elemento tiene un espectro de emisión único. Las líneas características de un espectro atómico se emplean en el análisis químico para identificar átomos desconocidos, de la misma forma en que las huellas digitales sirven para identificar a una persona. Cuando las líneas del espectro de emisión de un elemento conocido coinciden exactamente con las de una muestra desconocida, es posible establecer la identidad de esta muestra. Aunque ya se sabía que este procedimiento sería útil en el análisis químico, el origen de estas líneas se desconocía a principios del siglo XX. En la figura 7.8 se muestran los espectros de emisión de algunos elementos.

Cuando se aplica un alto voltaje entre los tenedores, algunos de los iones de sodio en el pepinillo se convierten en átomos de sodio en estado excitado. Estos átomos emiten la luz amarilla característica conforme se relajan hasta volver a su estado fundamental.

Espectro de emisión del átomo de hidrógeno

En 1913, poco después de los descubrimientos de Planck y Einstein, el físico danés Niels Bohr[3] dio a conocer una explicación teórica del espectro de emisión del átomo de hidrógeno. El tratamiento de Bohr es muy complejo y no se considera correcto en todos sus detalles. Por ello, aquí sólo nos concentraremos en los planteamientos importantes y en los resultados finales que explican la posición de las líneas espectrales.

[3] Niels Henrik David Bohr (1885-1962). Físico danés. Uno de los fundadores de la física moderna, recibió el premio Nobel de Física en 1922 por su teoría que explicaba el espectro del átomo de hidrógeno.

Figura 7.7 Color que emiten los átomos de hidrógeno en un tubo de descarga. El color que se observa es resultado de la combinación de los colores emitidos en el espectro visible.

Cuando Bohr abordó por primera vez este problema, los físicos ya sabían que los átomos estaban formados de electrones y protones. Consideraban al átomo como una unidad donde los electrones giraban alrededor del núcleo en órbitas circulares a gran velocidad. Este modelo resultaba atractivo porque semejaba el movimiento de los planetas alrededor del Sol. Se suponía que en el átomo de hidrógeno, la atracción electrostática entre el protón positivo "solar" y el electrón negativo "planetario" empujaba al electrón hacia el interior, y que esta fuerza se contrarrestaba por la aceleración externa debida al movimiento circular del electrón.

Sin embargo, de acuerdo con las leyes de la física clásica, un electrón que se mueve en la órbita del átomo de hidrógeno experimentaría una aceleración hacia el núcleo al emitir energía en forma de ondas electromagnéticas. Por tanto, tal electrón rápidamente se movería en espiral hacia el núcleo y se destruiría junto con el protón. Para explicar por qué esto no sucede, Bohr postuló que el electrón sólo puede ocupar ciertas órbitas de energías específicas. En otras palabras, las energías del electrón están cuantizadas. Un electrón en cualquiera de las órbitas permitidas no se moverá en espiral hacia el núcleo y, por tanto, no radiará energía. Bohr atribuyó la emisión de radiación de un átomo de hidrógeno energizado, a la caída del electrón de una órbita de energía superior a una inferior y a la emisión de un cuanto de energía (fotón) en forma de luz (figura 7.9). Así demostró que las energías que tiene el electrón en el átomo de hidrógeno están dadas por

$$E_n = -R_{\mathrm{H}}\left(\frac{1}{n^2}\right) \tag{7.5}$$

donde R_{H}, la constante de Rydberg[4] para el átomo de hidrógeno tiene un valor de 2.18×10^{-18} J. El número n, denominado número cuántico principal, es un entero que tiene valores de $n = 1, 2, 3, \ldots$

[4] Johannes Robert Rydberg (1854-1919). Físico sueco. La principal contribución de Rydberg a la física fue su estudio de los espectros de línea de muchos elementos.

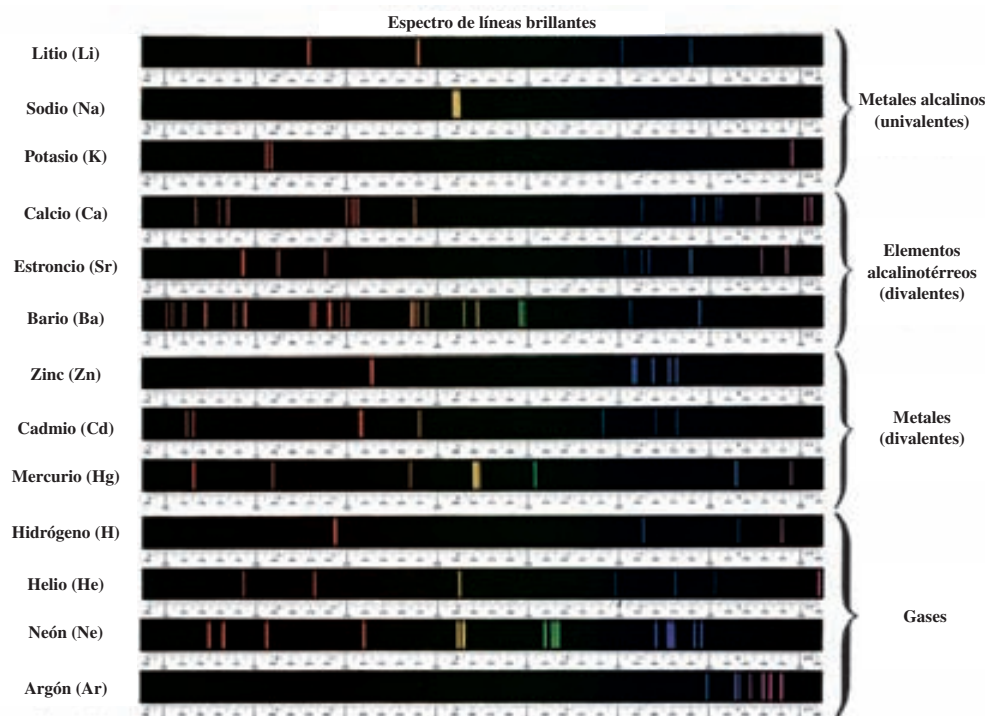
Figura 7.8 Espectros de emisión de diferentes elementos.

El signo negativo en la ecuación (7.5) es una convención arbitraria para indicar que la energía del electrón en el átomo es *menor* que la energía del *electrón libre*, es decir, un electrón situado a longitud infinita del núcleo. A la energía de un electrón libre se le asigna un valor arbitrario de cero. Matemáticamente, esto significa que n tiene un valor infinito en la ecuación (7.5), de manera que $E_\infty = 0$. Cuando el electrón se acerca más al núcleo (cuando n disminuye), E_n aumenta su valor absoluto, pero también lo vuelve más negativo. Su valor más negativo se alcanza cuando $n = 1$ y corresponde al estado energético más estable. Este estado se conoce como ***estado fundamental*** o ***nivel basal***, y corresponde al *estado de energía más bajo de un sistema* (en este caso, un átomo). La estabilidad del electrón disminuye para $n = 2$, 3, . . . Cada uno de estos niveles es un ***estado excitado*** o ***nivel excitado***, y tiene *mayor energía que el estado fundamental*. Se dice que un electrón de hidrógeno está en estado excitado cuando n es mayor que 1. En el modelo de Bohr, el radio de cada órbita circular depende de n^2, de modo que cuando n aumenta desde 1 hasta 2 o 3, el radio de la órbita aumenta muy rápido. Por consiguiente, cuanto mayor sea el estado excitado, el electrón se encuentra más lejos del núcleo (y éste lo retiene con menor fuerza).

Figura 7.9 Proceso de emisión en un átomo de hidrógeno excitado, según la teoría de Bohr. Un electrón que originalmente se encuentra en una órbita de mayor energía ($n = 3$) cae hacia una órbita de menor energía ($n = 2$). Como resultado, se desprende un fotón con energía $h\nu$. El valor de $h\nu$ es igual a la diferencia de energías entre las dos órbitas ocupadas por el electrón durante el proceso de emisión. Para fines de simplicidad se muestran sólo tres órbitas.

La teoría de Bohr ayuda a explicar el espectro de línea del átomo de hidrógeno. La energía radiante que absorbe el átomo hace que su electrón pase de un estado de energía más bajo (un valor menor que n) a otro estado de mayor energía (caracterizado por un valor mayor que n). Por el contrario, cuando el electrón se mueve desde un estado de mayor energía a otro de menor energía, se emite energía radiante en forma de un fotón. El movimiento cuantizado del electrón desde un estado de energía a otro es análogo al que tiene una pelota de tenis en una escalera (figura 7.10). La pelota puede parar en cualquier peldaño, pero nunca entre éstos. El viaje de la pelota de un peldaño inferior a uno superior demanda energía, pero si pasa de un peldaño más alto a uno más bajo, el proceso libera energía. La cantidad de energía asociada a cada uno de estos cambios está determinada por la longitud que hay entre los peldaños inicial y final. De la misma manera, la cantidad de energía necesaria para mover un electrón en el átomo de Bohr depende de la diferencia de los niveles de energía entre los estados inicial y final.

Para aplicar la ecuación (7.5) al proceso de emisión en un átomo de hidrógeno, supongamos que el electrón está inicialmente en un estado excitado representado por el número cuántico principal n_i. Durante la emisión de radiación, el electrón cae a un estado de energía más bajo caracterizado por el número cuántico principal n_f (los subíndices i y f expresan los estados inicial y final, respectivamente). Este estado de menor energía puede ser otro estado excitado o también el estado fundamental. La diferencia de energía entre los estados inicial y final es

$$\Delta E = E_\mathrm{f} - E_\mathrm{i}$$

De la ecuación (7.5),

$$E_\mathrm{f} = -R_\mathrm{H}\left(\frac{1}{n_\mathrm{f}^2}\right)$$

y

$$E_\mathrm{i} = -R_\mathrm{H}\left(\frac{1}{n_\mathrm{i}^2}\right)$$

Por tanto,

$$\Delta E = \left(\frac{-R_\mathrm{H}}{n_\mathrm{f}^2}\right) - \left(\frac{-R_\mathrm{H}}{n_\mathrm{i}^2}\right)$$

$$= R_\mathrm{H}\left(\frac{1}{n_\mathrm{i}^2} - \frac{1}{n_\mathrm{f}^2}\right)$$

Figura 7.10 Analogía mecánica de los procesos de emisión. La pelota puede descansar en cualquier peldaño pero no entre ellos.

TABLA 7.1 Las diferentes series en el espectro de emisión del hidrógeno atómico

Serie	n_f	n_i	Región del espectro
Lyman	1	2, 3, 4,. . .	Ultravioleta
Balmer	2	3, 4, 5,. . .	Visible y ultravioleta
Paschen	3	4, 5, 6,. . .	Infrarrojo
Brackett	4	5, 6, 7,. . .	Infrarrojo

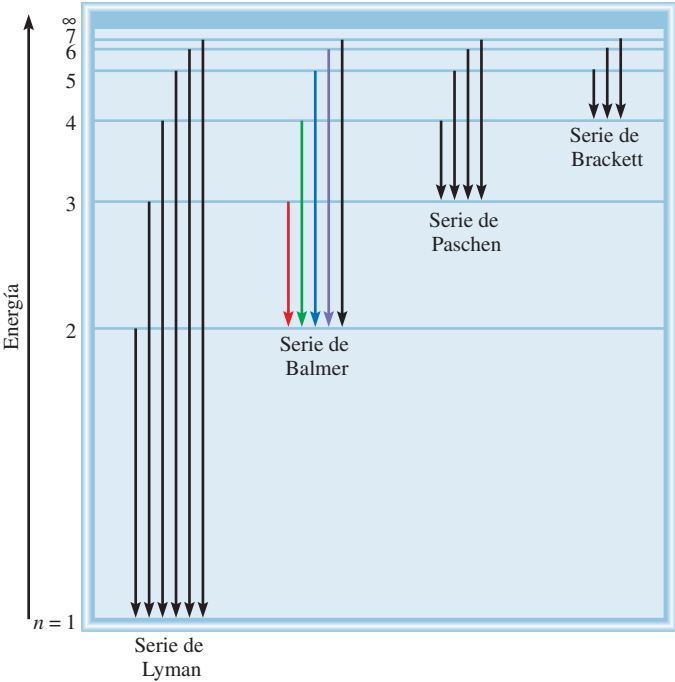
Dado que esta transición lleva a la emisión de un fotón de frecuencia ν y energía $h\nu$, podemos escribir

$$E = h\nu = R_H\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right) \tag{7.6}$$

Cuando se emite un fotón, $n_i > n_f$. En consecuencia, el término entre paréntesis es negativo y ΔE es negativo (la energía se pierde hacia el área circundante). Cuando se absorbe energía, $n_i < n_f$ y el término entre paréntesis es positivo, por lo que ΔE ahora es positivo. Cada línea del espectro de emisión del átomo de hidrógeno corresponde a determinada transición en este átomo. Cuando analizamos muchos átomos de hidrógeno, observamos todas las transiciones posibles y, por consiguiente, las respectivas líneas espectrales. La brillantez de una línea del espectro depende del número de fotones emitidos con la misma longitud de onda.

El espectro de emisión del hidrógeno abarca una amplia gama de longitudes de onda, desde el infrarrojo hasta el ultravioleta. En la tabla 7.1 se indican las series de transición para el espectro de este átomo que llevan el nombre de sus descubridores. La serie de Balmer fue más fácil de estudiar porque muchas de sus líneas caen en la región visible.

El esquema de la figura 7.9 representa una sola transición. Sin embargo, se obtiene más información cuando las transiciones se expresan como en la figura 7.11. Cada línea horizontal

Figura 7.11 Niveles de energía en el átomo de hidrógeno y las diferentes series de emisión. Cada nivel de energía corresponde a la energía asociada al estado energético permitido para una órbita, tal como Bohr lo postuló y se mostró en la figura 7.9. Las líneas de emisión se han nombrado de acuerdo con el esquema en la tabla 7.1.

representa un nivel de energía permitido para el electrón del átomo de hidrógeno; estos niveles se indican con su número cuántico principal.

El ejemplo 7.4 muestra el empleo de la ecuación (7.6).

EJEMPLO 7.4

¿Cuál es la longitud de onda (en nanómetros) de un fotón emitido durante la transición desde el estado $n_i = 5$ al estado $n_f = 2$ en el átomo de hidrógeno?

Estrategia Tenemos la información de los estados inicial y final en el proceso de emisión. Podemos calcular la energía del fotón emitido mediante la ecuación (7.6). Después, a partir de las ecuaciones (7.2) y (7.1) podemos encontrar el valor de la longitud de onda del fotón. En el texto se proporciona el valor de la constante de Rydberg.

Solución Con base en la ecuación (7.6) escribimos

$$E = R_H\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right)$$

$$= 2.18 \times 10^{-18}\ \text{J}\left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{2^2}\right)$$

$$= -4.58 \times 10^{-19}\ \text{J}$$

El signo negativo indica que esta energía está asociada al proceso de emisión. Para calcular la longitud de onda omitiremos el signo menos de ΔE porque la longitud de onda del fotón debe ser positiva. Debido a que $\Delta E = h\nu$ o $\nu = \Delta E/h$ podemos calcular la longitud de onda del fotón mediante

El signo negativo es congruente con el convenio de que la energía se desprende hacia el área circundante.

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

$$= \frac{ch}{E}$$

$$= \frac{(3.00 \times 10^8\ \text{m/s})(6.63 \times 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s})}{4.58 \times 10^{-19}\ \text{J}}$$

$$= 4.34 \times 10^{-7}\ \text{m}$$

$$= 4.34 \times 10^{-7}\ \text{m} \times \left(\frac{1\ \text{nm}}{1 \times 10^{-9}\ \text{m}}\right) = 434\ \text{nm}$$

Verificación La longitud de onda se encuentra en la región visible de la región electromagnética (vea la figura 7.4). Esto coincide con el hecho de que, como $n_f = 2$, esta transición da origen a una línea espectral en la serie de Balmer (vea la figura 7.6).

Ejercicio de práctica ¿Cuál es la longitud de onda (en nanómetros) de un fotón emitido durante la transición del estado $n_i = 6$ al estado $n_f = 4$ en el átomo de H?

Problemas similares: 7.31, 7.32.

Revisión de conceptos

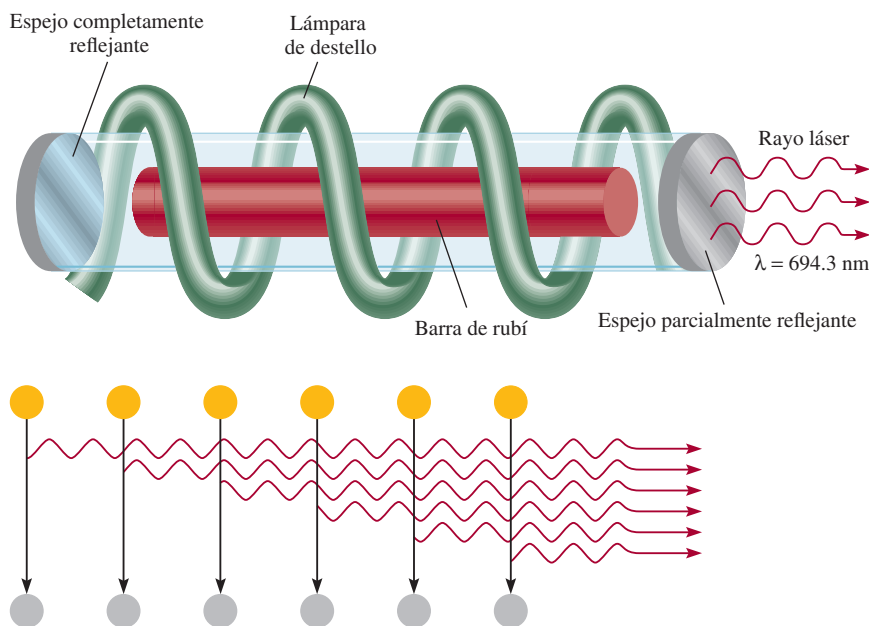
Calcule la energía necesaria para ionizar un átomo de hidrógeno en su estado fundamental. [Aplique la ecuación (7.6) para un proceso de absorción.]

El ensayo de Química en acción de la página 288 analiza un tipo especial de emisión atómica: los láser.

QUÍMICA *en acción*

Láser: la luz esplendorosa

La palabra *láser* es el acrónimo del término en inglés light amplification by stimulated emission of radiation (amplificación de la luz mediante la emisión estimulada de radiación). Se trata de un tipo especial de luz que implica ya sea átomos o moléculas. Desde su descubrimiento en 1960, el láser se ha utilizado en numerosos sistemas diseñados para operar en el estado gaseoso, líquido o sólido. Estos sistemas emiten radiación con longitudes de onda que varían del infrarrojo hasta el visible y el ultravioleta. La aparición del láser ha revolucionado verdaderamente la ciencia, la medicina y la tecnología.

El láser de rubí fue el primer láser que se conoció. El rubí es un mineral de un color rojo profundo que contiene corindón, Al_2O_3, en el cual una parte de los iones Al^{3+} se ha reemplazado por iones Cr^{3+}. Para excitar a los átomos de cromo a un nivel

Emisión de luz láser a través de un láser de rubí.

Emisión de un fotón estimulada por otro fotón en una cascada de sucesos que llevan a la emisión de la luz láser. La sincronización de las ondas de luz produce un haz de láser intensamente penetrante.

7.4 La naturaleza dual del electrón

Los físicos quedaron fascinados pero intrigados con la teoría de Bohr. Cuestionaban por qué las energías del electrón de hidrógeno eran cuantizadas. Una paráfrasis concreta de este argumento sería, ¿por qué el electrón en el átomo de Bohr está circunscrito a girar en órbitas alrededor del núcleo a longitudes fijas? Durante una década, nadie tuvo una explicación lógica, ni siquiera el mismo Bohr. En 1924, Louis de Broglie[5] resolvió este enigma. De Broglie razonó que si las ondas luminosas se comportan como una corriente de partículas (fotones), quizá las partículas como los electrones tuvieran propiedades ondulatorias. De acuerdo con de Broglie, un electrón enlazado al núcleo se comporta como una *onda estacionaria*. Una de estas ondas puede ser generada, por ejemplo, al pulsar una cuerda de una guitarra (figura 7.12).

[5] Louis Victor Pierre Raymond Duc de Broglie (1892-1977). Físico francés. Miembro de una antigua y noble familia en Francia, ostentó el título de príncipe. En su disertación doctoral propuso que la materia y la radiación tienen propiedades tanto de onda como de partícula. Este trabajo lo hizo acreedor al premio Nobel de Física en 1929.

más alto, se utiliza una lámpara de destello. Como los átomos excitados son inestables, en un momento determinado algunos de ellos regresarán al nivel basal mediante la emisión de un fotón en la región roja del espectro. El fotón rebota varias veces hacia atrás y hacia adelante entre los espejos situados en los extremos opuestos del tubo de láser. Este fotón puede estimular la emisión de fotones de exactamente la misma longitud de onda a partir de otros átomos excitados de cromo; estos fotones a su vez pueden estimular la emisión de más fotones, y así sucesivamente. Debido a que las ondas luminosas están en fase, es decir, sus máximos y sus mínimos coinciden, los fotones se refuerzan entre sí, lo que incrementa su potencia con cada paso entre los espejos. Uno de los espejos refleja sólo de manera parcial, así que cuando la luz alcanza cierta intensidad, emerge del espejo como un rayo láser. Según el método de operación, la luz láser se puede emitir en pulsos (como en el caso del láser de rubí) o en ondas continuas.

La luz láser tiene tres propiedades características: es intensa, tiene una longitud de onda conocida con exactitud y por tanto se conoce su energía, y es coherente. La palabra *coherente* implica que todas las ondas de luz están en fase. Las aplicaciones del láser son muy numerosas. Su alta intensidad y facilidad de enfoque lo hacen adecuado para realizar cirugía ocular, perforar metales, para soldaduras y llevar a cabo la fusión nuclear. Debido a su capacidad de dirigirse con alta precisión y a que tiene longitudes de onda que se conocen con exactitud es un instrumento muy útil para las telecomunicaciones. También se puede utilizar en la separación de isótopos, en holografía (fotografía tridimensional), en reproductores de discos compactos y en los lectores ópticos de los supermercados. El láser ha desempeñado una importante función en la investigación espectroscópica de las propiedades moleculares y de muchos procesos químicos y biológicos. Las luces láser se están utilizando cada vez más para probar los detalles de las reacciones químicas (vea el capítulo 13).

Imagen de los láser más avanzados que se utilizan en el laboratorio de investigación del doctor A. H. Zewail en el California Institute of Technology.

Las ondas se clasifican como estáticas o estacionarias porque no se desplazan a lo largo de la cuerda. Algunos puntos de la cuerda, llamados ***nodos***, no se mueven en absoluto, es decir, la *amplitud de la onda en estos puntos es cero*. En cada extremo hay un nodo, y entre ellos puede haber varios nodos. Cuanto mayor es la frecuencia de vibración, menor la longitud de onda de la onda estacionaria y mayor el número de nodos. Como se muestra en la figura 7.12, sólo puede haber ciertas longitudes de onda en cualquiera de los movimientos permitidos de la cuerda.

El argumento de de Broglie era que si el electrón del átomo de hidrógeno se comporta como una onda fija, su longitud debería ajustarse exactamente a la circunferencia de la órbita

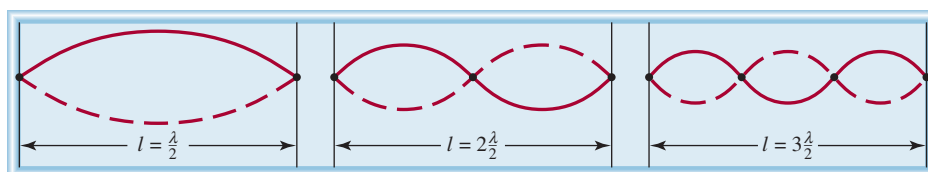



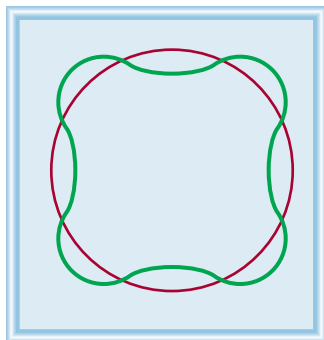
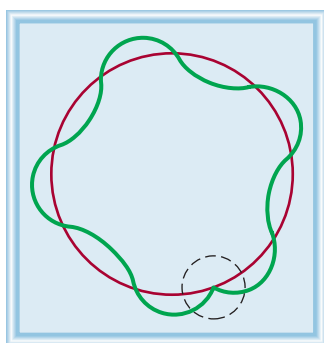
Figura 7.12 Ondas estacionarias generadas al pulsar una cuerda de guitarra. Cada punto representa un nodo. La longitud de la cuerda (l) debe ser igual a un número entero multiplicado por la mitad de la longitud de onda ($\lambda/2$).

a)

b)

Figura 7.13 *a*) La circunferencia de la órbita es igual a un número entero de longitudes de onda. Ésta es una orbita permitida. *b*) La circunferencia de la órbita no es igual a un número entero de longitudes de onda. Como resultado, la onda del electrón no se cierra. Ésta es una órbita no permitida.

(figura 7.13); de lo contrario, la onda se cancelaría parcialmente en cada órbita sucesiva. Con el tiempo, la amplitud de la onda se reduciría a cero y en consecuencia se anularía.

La relación entre la circunferencia de una órbita determinada ($2\pi r$) y la longitud de onda (λ) del electrón está dada por

$$2\pi r = n\lambda \tag{7.7}$$

donde r es el radio de la órbita, λ es la longitud de onda de la onda descrita por el electrón, y $n = 1, 2, 3, \ldots$ Dado que n es un entero, r puede tener sólo ciertos valores cuando n aumenta desde 1 a 2 a 3 y así sucesivamente. Además, como la energía del electrón depende del tamaño de la órbita (o del valor de r), se debe cuantizar.

Con este razonamiento, de Broglie llegó a la conclusión de que las ondas se comportan como partículas, y éstas exhiben propiedades ondulatorias. Dedujo que las propiedades de partícula y de onda se relacionan por medio de la siguiente expresión

$$\lambda = \frac{h}{mu} \tag{7.8}$$

donde λ, m y u son la longitud de onda asociada a una partícula en movimiento, su masa y rapidez, respectivamente. En la ecuación (7.8) queda implícito que una partícula en movimiento se trata como si fuera una onda, y esta última puede mostrar las propiedades de una partícula. Observe que el lado izquierdo de la ecuación (7.8) expresa la propiedad de una onda, es decir, su longitud de onda, en tanto que el lado derecho incluye la masa, una propiedad característica de una partícula.

EJEMPLO 7.5

Calcule la longitud de onda de la "partícula" en los siguientes dos casos: *a*) El servicio más rápido en el tenis es de unos 150 millas por hora o 68 m/s. Calcule la longitud de onda asociada a una pelota de tenis de 6.0×10^{-2} kg que viaja a esta rapidez. *b*) Calcule la longitud de onda asociada a un electrón (9.1094×10^{-31} kg) que se desplaza a 68 m/s.

Estrategia Se nos proporciona la información de la masa y la rapidez de la partícula en *a*) y *b*) y se nos pide calcular la longitud de onda, de manera que necesitamos la ecuación (7.8). Observe que como las unidades de las constantes de Planck son J · s, m y u deben expresarse en kg y m/s (1 J = 1 kg m^2/s^2), respectivamente.

Solución *a*) Con base en la ecuación (7.8) escribimos

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{h}{mu}\\ &= \frac{6.63\times10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s}}{(6.0\times10^{-2}\ \text{kg})\times 68\ \text{m/s}}\\ &= 1.6\times10^{-34}\ \text{m}\end{aligned}$$

Comentario Si se considera que el tamaño de un átomo es de alrededor de 1×10^{-10} m, ésta es una longitud de onda sumamente pequeña. Por esta razón, ningún dispositivo de medición existente puede detectar las propiedades de onda de una pelota de tenis.

(*continúa*)

b) En este caso,

$$\lambda = \frac{h}{mu}$$
$$= \frac{6.63 \times 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s}}{(9.1094 \times 10^{-31}\ \text{kg}) \times 68\ \text{m/s}}$$
$$= 1.1 \times 10^{-5}\ \text{m}$$

Comentario Esta longitud de onda (1.1×10^{-5} m o 1.1×10^{4} nm) se encuentra en la región infrarroja. Este cálculo muestra que sólo los electrones (y otras partículas submicroscópicas) tienen longitudes de onda susceptibles de medición.

Problemas similares: 7.40, 7.41.

Ejercicio de práctica Calcule la longitud de onda, en nanómetros, de un átomo de H (de masa = 1.674×10^{-27} kg) que se mueve a 7.00×10^{2} cm/s.

Revisión de conceptos

¿Qué cantidad en la ecuación (7.8) es la responsable del hecho de que objetos macroscópicos no muestren propiedades de onda observables?

El ejemplo 7.5 muestra que, aunque la ecuación de de Broglie se aplica a distintos sistemas, las propiedades ondulatorias sólo se observan en los objetos submicroscópicos.

Poco tiempo después de que de Broglie formulara su ecuación, Clinton Davisson[6] y Lester Germer,[7] en Estados Unidos, y G. P. Thomson,[8] en Inglaterra, demostraron que los electrones poseen propiedades ondulatorias. Al dirigir un rayo de electrones sobre una delgada lámina de oro, Thomson detectó una serie de anillos concéntricos en una pantalla, similar al patrón que se observa con los rayos X (que son ondas). La figura 7.14 muestra el patrón del aluminio.

La sección Química en acción, de la página 292, describe el funcionamiento del microscopio electrónico.

[6] Clinton Joseph Davisson (1881-1958). Físico estadounidense. Él y G. P. Thomson compartieron el premio Nobel de Física en 1937 por haber demostrado las propiedades de onda de los electrones.

[7] Lester Halbert Germer (1896-1972). Físico estadounidense. Descubrió (con Davisson) las propiedades de onda de los electrones.

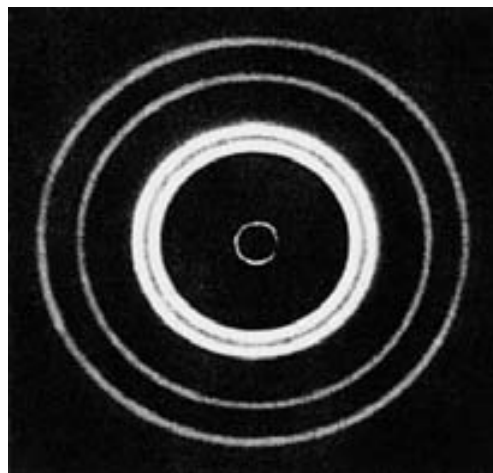
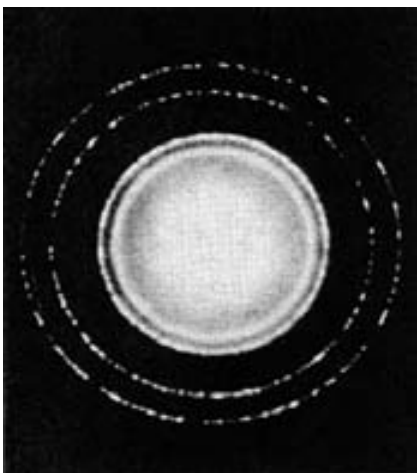
[8] George Paget Thomson (1892-1975). Físico inglés. Hijo de J. J. Thomson, recibió el premio Nobel de física en 1937, junto con Clinton Davisson, por haber demostrado las propiedades de onda de los electrones.

a)

b)

Figura 7.14 *a*) Patrón de difracción de rayos X de una lámina de aluminio. *b*) Difracción electrónica de una lámina de aluminio. La similitud de estos dos patrones muestra que los electrones se pueden comportar como rayos X y desplegar propiedades de onda.

QUÍMICA *en acción*

Microscopia electrónica

El microscopio electrónico es una aplicación extremadamente valiosa para las propiedades de onda de los electrones debido a que produce imágenes de los objetos que no se pueden ver a simple vista o con microscopios de luz. De acuerdo con las leyes de la óptica, es imposible formar la imagen de un objeto que sea más pequeño que la mitad de la longitud de onda de la luz utilizada para la observación. Como el intervalo de longitudes de onda de la luz visible comienza en alrededor de 400 nm, o 4×10^{-5} cm, no es posible ver nada menor que 2×10^{-5} cm. En principio, se pueden ver objetos a escala atómica y molecular utilizando rayos X, cuyas longitudes de onda varían de casi 0.01 a 10 nm. Sin embargo, los rayos X no se pueden enfocar, así que no producen imágenes bien definidas. Los electrones, por otro lado, son partículas cargadas que se pueden enfocar de la misma forma que la imagen en una pantalla de televisor, es decir, mediante la aplicación de un campo eléctrico o magnético. De acuerdo con la ecuación (7.8), la longitud de onda de un electrón es inversamente proporcional a su velocidad. Mediante la aceleración de electrones a velocidades muy altas se pueden obtener longitudes de onda tan pequeñas como 0.004 nm.

Un tipo diferente de microscopio electrónico, denominado *microscopio de barrido* por tunelaje (*STM*, siglas en inglés de *scanning tunneling microscope*), utiliza otra propiedad mecánico-cuántica del electrón para producir una imagen de los átomos de la superficie de una muestra. Debido a su masa extremadamente pequeña, un electrón es capaz de mover u "horadar" una barrera de energía (en vez de pasar sobre ella). El STM está compuesto por una aguja de tungsteno metálico con una punta muy fina, fuente de los electrones horadadores. Se mantiene un voltaje entre la aguja y la superficie de la muestra para inducir a los electrones a horadar a través del espacio hacia la muestra. Al moverse la aguja sobre la superficie de la muestra, a unos cuantos diámetros atómicos de longitud, se mide la corriente horadadora. Esta corriente disminuye con la longitud creciente de la muestra. Gracias a un circuito de retroalimentación, la posición vertical de la punta se puede ajustar a una longitud constante de la superficie. La magnitud de esos ajustes, que describen la muestra, se registra y se despliega como una imagen tridimensional con colores falsos.

Tanto el microscopio electrónico como el STM se encuentran entre las herramientas más poderosas en la investigación química y biológica.

Micrografía electrónica que muestra un eritrocito normal y otro en forma de hoz de la misma persona.

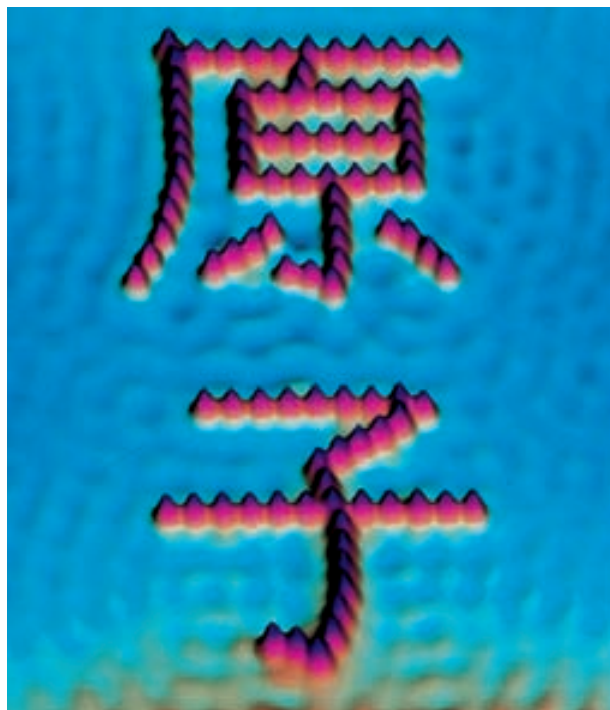



Imagen STM de átomos de hierro sobre una superficie de cobre distribuidos de forma que expresen los caracteres chinos para átomo.

7.5 Mecánica cuántica

Después del espectacular éxito de la teoría de Bohr, siguieron una serie de desacuerdos. Su propuesta no podía explicar los espectros de emisión de los átomos que tenían más de un electrón, como los del helio y el litio. Tampoco explicaba por qué aparecían más líneas en el espectro de emisión del átomo de hidrógeno cuando se aplicaba un campo magnético. Con el descubrimiento del comportamiento ondulatorio de los electrones surgió otro problema: ¿cómo se podía precisar la "posición" de una onda? Es imposible saber su posición exacta debido a que se extiende en el espacio.

En realidad, la teoría de Bohr explicaba los espectros de emisión de los iones He^+ y Li^{2+}, así como el del hidrógeno. Sin embargo, los tres sistemas tienen una característica en común: cada uno contiene un solo electrón. En consecuencia, el modelo de Bohr funcionó muy bien sólo para el átomo de hidrógeno y para los iones parecidos al hidrógeno.

Para describir el problema que significa localizar una partícula subatómica que se comporta como onda, Werner Heisenberg[9] formuló una teoría que ahora se conoce como ***principio de incertidumbre de Heisenberg***: *es imposible conocer con certeza el momento p* (definido como la masa por la rapidez) *y la posición de una partícula simultáneamente*. Expresado en forma matemática:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{4\pi} \tag{7.9}$$

donde Δx y Δp son las incertidumbres en la medición de la posición y el momento de la partícula, respectivamente. Los signos $\geq$ tienen el siguiente significado. Si las incertidumbres medidas de la posición y momento son grandes (digamos, en un experimento burdo), su producto puede ser sustancialmente mayor que $h/4\pi$ (de ahí el signo $>$). La importancia de la ecuación (7.9) es que incluso en las condiciones más favorables para medir la posición y el momento, el producto de las incertidumbres nunca puede ser menor que $h/4\pi$ (de ahí el signo $=$). Por tanto, medir el momento de una partícula con mayor precisión (es decir haciendo de Δp una cantidad *pequeña*) significa que la posición debe ser comparativamente menos precisa (es decir, Δx *aumentará*). De manera similar, si la posición de la partícula se conoce con *mayor* precisión, la medición de su momento será menos precisa.

Al aplicar el principio de incertidumbre de Heisenberg al átomo de hidrógeno, se puede ver que en realidad el electrón no viaja en la órbita alrededor del núcleo con una trayectoria bien definida, como suponía Bohr. Si así fuera, podría ser factible determinar simultáneamente, y con exactitud, la posición del electrón (a partir del radio de la órbita) y su momento (mediante su energía cinética), con lo cual se violaría el principio de incertidumbre.

Sin duda, la contribución de Bohr fue importante para la comprensión de los átomos, y su sugerencia de que la energía de un electrón en un átomo está cuantizada, permanece inalterada. Sin embargo, esta teoría no describe por completo el comportamiento electrónico en los átomos. En 1926, mediante un desarrollo matemático complejo, el físico austriaco Erwin Schrödinger[10] formuló una ecuación que describe el comportamiento y la energía de las partículas subatómicas en general; esta ecuación es análoga a las leyes de Newton del movimiento de los objetos macroscópicos. Resolver la *ecuación de Schrödinger* implica hacer cálculos avanzados que no se analizan aquí. Sin embargo, es importante saber que esta ecuación incorpora tanto el comportamiento de la partícula, en términos de la masa m, como el de la onda, en términos de una *función de onda* ψ (psi), la cual depende de la ubicación del sistema en el espacio (como la que guarda un electrón en un átomo).

La función de onda en sí misma no tiene un significado físico directo. Sin embargo, la probabilidad de encontrar el electrón en cierta región del espacio es proporcional al cuadrado

[9] Werner Karl Heisenberg (1901-1976). Físico alemán. Uno de los fundadores de la teoría cuántica moderna. Recibió el premio Nobel de física en 1932.

[10] Erwin Schrödinger (1887-1961). Físico austriaco. Formuló la mecánica de ondas que sentó las bases para la teoría cuántica moderna. Recibió el premio Nobel de Física en 1933.

Figura 7.15 Representación de la distribución de la densidad electrónica que rodea al núcleo en el átomo de hidrógeno. Muestra una alta probabilidad de encontrar al electrón más cercano al núcleo.

de la función de onda, ψ^2. La idea de relacionar ψ^2 con la probabilidad nace de una analogía con la teoría ondulatoria, donde la intensidad de la luz es proporcional al cuadrado de la amplitud de la onda, o ψ^2. Así, el sitio más probable para encontrar un fotón es el que tiene mayor intensidad, es decir, donde ψ^2 alcanza el máximo valor. El mismo argumento asocia a ψ^2 con la probabilidad de encontrar un electrón alrededor del núcleo.

Con la ecuación de Schrödinger comenzó una nueva era en la física y la química, ya que dio inicio un nuevo campo: la *mecánica cuántica* (también conocida como *mecánica ondulatoria*). A la teoría cuántica que inició en 1913, el mismo año en que Bohr presentó su análisis del átomo de hidrógeno, y siguió vigente hasta 1926, se le conoce ahora como "vieja teoría cuántica".

Descripción mecánico-cuántica del átomo de hidrógeno

La ecuación de Schrödinger especifica los posibles estados de energía que puede ocupar el electrón del átomo de hidrógeno, e identifica las respectivas funciones de onda (ψ). Los estados de energía y sus funciones de onda se caracterizan por un conjunto de números cuánticos (que se analizarán en breve) con los que es posible construir un modelo comprensible del átomo de hidrógeno.

Aunque con la mecánica cuántica queda claro que no se puede saber en qué parte del átomo se localiza un electrón, sí se define la región en la que puede encontrarse en un momento dado. El concepto de ***densidad electrónica*** *da la probabilidad de encontrar un electrón en cierta región del átomo*. El cuadrado de la función de onda, ψ^2, define la distribución de densidad electrónica alrededor del núcleo en el espacio tridimensional. Las regiones de alta densidad electrónica representan la mayor probabilidad de localizar un electrón, mientras que lo contrario se aplica a regiones de baja densidad electrónica (figura 7.15).

Para distinguir entre la descripción de un átomo con la mecánica cuántica y el modelo de Bohr, el concepto de órbita se sustituye con el de orbital atómico. El ***orbital atómico*** se considera como la *función de onda del electrón de un átomo*. Cuando decimos que un electrón está en cierto orbital, significa que la distribución de densidad electrónica, o probabilidad de localizar un electrón en el espacio, se expresa mediante el cuadrado de la función de onda asociada con ese orbital. En consecuencia, un orbital atómico tiene energía y distribución características de la densidad electrónica.

La ecuación de Schrödinger funciona bien para el átomo de hidrógeno, con sólo un protón y un electrón, ¡pero no se resuelve con exactitud para átomos que tengan más de un electrón! Por suerte, los químicos y los físicos han aprendido a superar esta dificultad con métodos de aproximación. Por ejemplo, aunque el comportamiento de los electrones en los ***átomos polielectrónicos*** (es decir, *átomos que tienen dos o más electrones*) no es igual que en el simple átomo de hidrógeno, se supone que la diferencia no es muy grande. De esta manera, las energías y las funciones ondulatorias que describen el comportamiento del átomo de hidrógeno son una buena aproximación del comportamiento de los electrones en los átomos más complejos. Sin duda, con este enfoque es posible hacer una descripción fiable del comportamiento de los electrones en los átomos polielectrónicos.

A pesar de que el átomo de helio tiene sólo dos electrones, en mecánica cuántica se le considera un átomo polielectrónico.

7.6 Números cuánticos

Para *describir la distribución de los electrones en el hidrógeno y otros átomos*, la mecánica cuántica precisa de tres ***números cuánticos***. Estos números se derivan de la solución matemática de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno y son: el *número cuántico principal,* el *número cuántico del momento angular* y el *número cuántico magnético*. Estos números se utilizan para describir los orbitales atómicos e identificar a los electrones que están

dentro. El *número cuántico de espín* es un cuarto número cuántico que describe el comportamiento de determinado electrón y completa la descripción de los electrones en los átomos.

El número cuántico principal (n)

El número cuántico principal (n) puede tomar valores enteros de 1, 2, 3, etc., y corresponde al número cuántico en la ecuación (7.5). En el átomo de hidrógeno, el valor de n define la energía de un orbital. Sin embargo, esto no se aplica para átomos polielectrónicos, como veremos en breve. El número cuántico principal también se relaciona con la longitud promedio del electrón al núcleo en determinado orbital. Cuanto más grande es el valor de n, mayor es la longitud entre un electrón en el orbital respecto del núcleo y, en consecuencia, el orbital es más grande.

La ecuación (7.5) se aplica sólo para el átomo de hidrógeno.

El número cuántico del momento angular (ℓ)

El número cuántico del momento angular (ℓ) expresa la "forma" de los orbitales (vea la sección 7.7). Los valores de ℓ dependen del valor del número cuántico principal, n. Para cierto valor de n, ℓ tiene todos los valores enteros posibles desde 0 hasta $(n - 1)$. Para $n = 1$ sólo existe un posible valor de ℓ; es decir, $\ell = n - 1 = 1 - 1 = 0$. Si $n = 2$, ℓ puede tener dos valores: 0 y 1. Si $n = 3$, ℓ puede tener tres valores: 0, 1 y 2. El valor de ℓ se designa con las letras s, p, d,. . . de la siguiente forma:

El valor de ℓ se fija con base en el tipo de orbital.

ℓ	0	1	2	3	4	5
Nombre del orbital	*s*	*p*	*d*	*f*	*g*	*h*

Por tanto, si $\ell = 0$, tenemos un orbital s, si $\ell = 1$, tenemos un orbital p, y así sucesivamente.

La secuencia especial de letras (s, p y d) tiene origen histórico. Los físicos que estudiaron los espectros de emisión atómica intentaban relacionar las líneas espectrales detectadas con los estados de energía asociados a las transiciones. Observaron que algunas líneas eran finas (***s**harp,* en inglés), otras eran más bien ***d**ifusas*, y algunas eran muy intensas y se referían a ellas como ***p**rincipales*. Por esta razón, asignaron las letras iniciales del adjetivo que calificaba a cada línea con dichos estados de energía. Sin embargo, después de la letra d, el orbital se designa siguiendo un orden alfabético, comenzando con la letra f (para el estado ***f**undamental*).

El conjunto de orbitales que tienen el mismo valor de n se conoce comúnmente como nivel o capa. Los orbitales que tienen los mismos valores de n y ℓ se conocen como subnivel o subcapa. Por ejemplo, el nivel con $n = 2$ está formado de dos subniveles, $\ell = 0$, y 1 (los valores permitidos para $n = 2$). Éstos corresponden a los subniveles $2s$ y $2p$, donde 2 expresa el valor de n, y s y p se refieren al valor de ℓ.

Recuerde que el "2" en $2s$ se refiere al valor de n, y "s" simboliza el valor de ℓ.

El número cuántico magnético (m_ℓ)

El número cuántico magnético (m_ℓ) describe la orientación del orbital en el espacio (que se estudia en la sección 7.7). Dentro de un subnivel, el valor de m_ℓ depende del valor que tenga el número cuántico del momento angular, ℓ. Para cierto valor de ℓ existen $(2\ell + 1)$ valores enteros de m_ℓ, como sigue:

$$-\ell, (-\ell + 1), \ldots 0, \ldots (+\ell - 1), +\ell$$

Si $\ell = 0$, entonces $m_\ell = 0$. Si $\ell = 1$, entonces existen $[(2 \times 1) + 1]$, o tres valores de m_ℓ, es decir, –1, 0 y 1. Si $\ell = 2$, hay $[(2 \times 2) + 1]$, o cinco valores de m_ℓ, es decir, –2, –1, 0, 1 y 2.

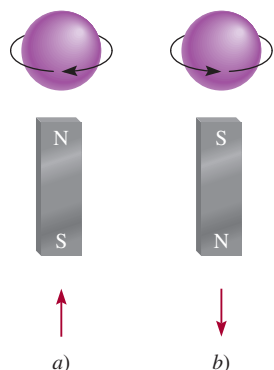



Figura 7.16 Espines del electrón *a*) en sentido de las manecillas del reloj y *b*) en sentido contrario a las manecillas del reloj. Los campos magnéticos generados por esos dos movimientos de vibración y rotación son análogos a los de dos imanes. Las flechas ascendente y descendente se utilizan para representar la dirección del espín.

El número de valores que tenga m_ℓ indica el número de orbitales presentes en un subnivel con cierto valor de ℓ.

Para resumir este análisis de los tres números cuánticos, supongamos el caso donde $n = 2$ y $\ell = 1$. Los valores de n y ℓ indican que se tiene un subnivel $2p$, y en éste se tienen *tres* orbitales $2p$ (puesto que hay tres valores de m_ℓ: –1, 0 y 1).

El número cuántico de espín del electrón (m_s)

Los experimentos realizados con los espectros de emisión de los átomos de sodio e hidrógeno indicaban que las líneas del espectro de emisión se podían separar aplicando un campo magnético externo. Los físicos sólo pudieron explicar estos resultados suponiendo que los electrones se comportan como pequeños imanes. Si nos imaginamos que los electrones giran sobre su propio eje, como lo hace la Tierra, es factible explicar sus propiedades magnéticas. Según la teoría electromagnética, cuando gira una carga se genera un campo magnético, y este movimiento es el responsable de que el electrón se comporte como un imán. La figura 7.16 muestra los dos posibles giros de un electrón, uno en el sentido de las manecillas del reloj y el otro en sentido contrario. Para tomar en cuenta el espín del electrón es preciso añadir un cuarto número cuántico, conocido como número cuántico de espín del electrón (m_s), que toma valores de $+\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$.

En su experimento, Stern y Gerlach utilizaron átomos de plata, los cuales presentan un solo electrón sin aparear. Para ilustrar el principio, podemos suponer que en el estudio se utilizaron átomos de hidrógeno.

Las investigaciones de Otto Stern[11] y Walther Gerlach,[12] en 1924, ofrecieron pruebas concluyentes del espín del electrón. El diseño experimental básico se muestra en la figura 7.17. En un horno caliente se genera un rayo de átomos gaseosos y se hace pasar a través de un campo magnético no homogéneo. La interacción entre un electrón y el campo magnético desvía al átomo de su trayectoria rectilínea. Como el movimiento de espín es completamente aleatorio, los electrones presentes en la mitad de los átomos van a girar en una dirección y esos átomos se desvían en un sentido; los electrones de la otra mitad de los átomos girarán en sentido opuesto y estos átomos se desviarán en el sentido opuesto. Como consecuencia, en la pantalla de detección se observan dos manchas de la misma intensidad.

Revisión de conceptos

Proporcione los cuatro números cuánticos de cada uno de los dos electrones en un orbital $6s$.

[11] Otto Stern (1888-1969). Físico alemán. Realizó importantes contribuciones al estudio de las propiedades magnéticas de los átomos y la teoría cinética de los gases. Stern fue galardonado con el premio Nobel de física en 1943.

[12] Walther Gerlach (1889-1979). Físico alemán. La principal área de investigación de Gerlach fue en la teoría cuántica.

Figura 7.17 Diseño experimental para demostrar el movimiento giratorio de los electrones. Un haz de átomos se dirige a través de un campo magnético. Por ejemplo, cuando un átomo de hidrógeno con un solo electrón atraviesa el campo, se desvía en una dirección o en otra, según la dirección del espín. En un flujo compuesto por muchos átomos, habrá distribuciones iguales de ambos tipos de espín, así que se detectan en la pantalla dos puntos de igual intensidad.

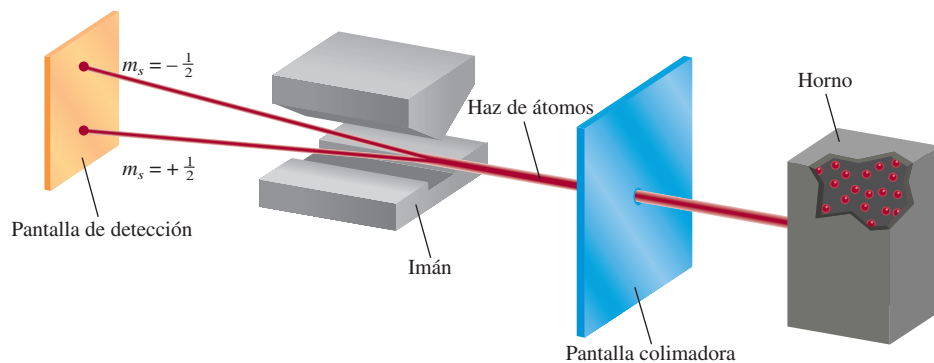



TABLA 7.2 Relación entre números cuánticos y orbitales atómicos

n	ℓ	m_ℓ	Número de orbitales	Designación de orbitales atómicos
1	0	0	1	1*s*
2	0	0	1	2*s*
	1	–1, 0, 1	3	$2p_x$, $2p_y$, $2p_z$
3	0	0	1	3*s*
	1	–1, 0, 1	3	$3p_x$, $3p_y$, $3p_z$
	2	–2, –1, 0, 1, 2	5	$3d_{xy}$, $3d_{yz}$, $3d_{xz}$ $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{z^2}$
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.

Un subnivel *s* tiene un orbital, un subnivel *p* tiene tres orbitales, y un subnivel *d* tiene cinco orbitales.

7.7 Orbitales atómicos

La relación entre los números cuánticos y los orbitales atómicos se muestra en la tabla 7.2. Cuando $\ell = 0$, $(2\ell + 1) = 1$ y sólo hay un valor para m_ℓ, por lo cual tenemos un orbital *s*. Cuando $\ell = 1$, $(2\ell + 1) = 3$, de modo que existen tres valores para m_ℓ o tres orbitales *p*, representados como p_x, p_y y p_z. Cuando $\ell = 2$, $(2\ell + 1) = 5$, y existen cinco valores para m_ℓ; los respectivos cinco orbitales *d* se expresan con subíndices más complejos. En los siguientes apartados se estudiarán cada uno de los orbitales *s*, *p* y *d*.

Orbitales *s*. Una de las preguntas importantes que surgen cuando se estudian las propiedades de los orbitales atómicos es: ¿qué forma tienen los orbitales? En sentido estricto, un orbital carece de una forma definida porque la función de onda que lo distingue se extiende desde el núcleo hasta el infinito. En este sentido, es difícil decir qué forma tendría un orbital. Por otra parte, conviene imaginar a los orbitales con una forma específica, sobre todo cuando se estudian los enlaces químicos que forman los átomos, como se hace en los capítulos 9 y 10.

El hecho de que la función de onda para un orbital en teoría no tenga límite externo a medida que se aleja del núcleo, hace que surjan interesantes preguntas filosóficas concernientes al tamaño de los átomos. Los químicos se han puesto de acuerdo en una definición operativa en cuanto al tamaño atómico, como veremos en capítulos posteriores.

Aunque, en principio, se puede encontrar un electrón en cualquier lugar, ya se sabe que la mayor parte del tiempo está muy cerca del núcleo. El gráfico de la figura 7.18*a*) muestra la relación de la densidad electrónica de un orbital 1*s* de un átomo de hidrógeno en función de

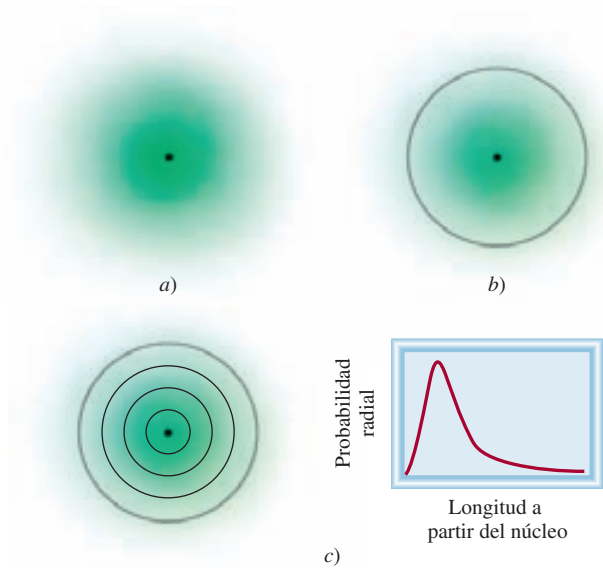



Figura 7.18 *a*) Diagrama de la densidad electrónica del orbital 1*s* del hidrógeno como una función de la longitud del núcleo. La densidad electrónica cae con rapidez a medida que la longitud del núcleo aumenta. *b*) Diagrama de contorno de superficie del orbital 1*s* del hidrógeno. *c*) Una forma más realista de visualizar la distribución de la densidad electrónica es dividir el orbital 1*s* en delgados niveles esféricos sucesivos. Un gráfico de la probabilidad de encontrar al electrón en cada nivel, denominado probabilidad radial, como una función de la longitud muestra un máximo a 52.9 pm a partir del núcleo. Es interesante observar que esto es igual al radio de la órbita más interna en el modelo de Bohr.

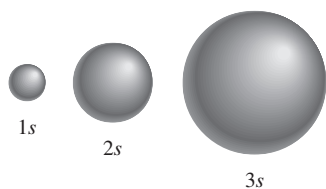



Figura 7.19 Diagramas de contorno de superficie de los orbitales 1*s*, 2*s* y 3*s* del hidrógeno. Cada esfera contiene aproximadamente 90% de la densidad electrónica total. Todos los orbitales *s* son esféricos. Aproximadamente, el tamaño de un orbital es proporcional a n^2, donde *n* es el número cuántico principal.

la longitud al núcleo. Observemos que la densidad electrónica decae muy rápido con el aumento de esta longitud. En términos poco estrictos, existe probabilidad de 90% de encontrar al electrón dentro de una esfera de 100 pm de radio (1 pm = 1×10^{-12} m) alrededor del núcleo. De esta forma, es posible representar el orbital 1*s* con un ***diagrama de contorno de superficie*** que *abarque alrededor de 90% de la densidad electrónica total en un orbital*, similar al que se muestra en la figura 7.18*b*). El orbital 1*s* representado en esta forma es prácticamente una esfera.

Los diagramas de contorno de superficie para los orbitales atómicos 1*s*, 2*s* y 3*s* del átomo de hidrógeno se muestran en la figura 7.19. Todos los orbitales *s* son esféricos, pero varían de tamaño; éste aumenta con el incremento del número cuántico principal. Aunque en el diagrama de contorno se pierden los detalles de las variaciones de densidad electrónica, esto no significa una desventaja importante. Después de todo, las características más notables de los orbitales atómicos son su forma y tamaño *relativos*, y se representan adecuadamente con estos diagramas de contorno de superficie.

Orbitales *p*. Debe quedar claro que los orbitales *p* comienzan con el número cuántico principal $n = 2$. Si $n = 1$, el número cuántico ℓ del momento angular, sólo puede tomar un valor de cero; en consecuencia, sólo existe un orbital 1*s*. Como vimos antes, cuando $\ell = 1$, el número cuántico magnético m_ℓ puede tomar valores de –1, 0 y 1. Si comenzamos con $n = 2$ y $\ell = 1$, tenemos tres orbitales 2*p*: $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$ (figura 7.20). Las letras del subíndice señalan los ejes sobre los que se orientan los orbitales. Estos tres orbitales *p* tienen el mismo tamaño, forma y energía; sólo difieren en su orientación. Note, sin embargo, que no hay una simple relación entre los valores de m_ℓ y las direcciones *x*, *y* y *z*. Para los fines de este texto basta recordar que, como existen tres valores posibles para m_ℓ, hay tres orbitales *p* con distinta orientación.

Los orbitales con la misma energía son aquellos que se consideran degenerados.

En los diagramas de contorno de superficie de la figura 7.20 se aprecia que cada orbital *p* puede imaginarse como dos lóbulos situados en lados opuestos del núcleo. Como sucede con los orbitales *s*, el tamaño de los orbitales *p* aumenta desde 2*p* hasta 3*p*, 4*p* y así sucesivamente.

Orbitales *d* y otros orbitales de mayor energía. Cuando $\ell = 2$, existen cinco valores para m_ℓ, que corresponden a cinco orbitales *d*. El valor mínimo de *n* para un orbital *d* es 3. Como ℓ nunca puede ser mayor que $n - 1$, cuando $n = 3$ y $\ell = 2$, tenemos cinco orbitales 3*d* ($3d_{xy}$, $3d_{yz}$, $3d_{xz}$, $3d_{x^2-y^2}$ y $3d_{z^2}$), los cuales se representan en la figura 7.21. Como sucede con los orbitales *p*, las distintas orientaciones de los orbitales *d* corresponden a los diferentes valores de m_ℓ pero, de nuevo, no hay una correspondencia entre una orientación dada y un valor de m_ℓ. Todos los orbitales 3*d* de un átomo tienen la misma energía. Los orbitales *d* para los que *n* es mayor que 3 (4*d*, 5*d*,. . .) tienen formas similares.

Los orbitales que tienen más energía que los orbitales *d* se representan con las letras *f*, *g*,. . . y así sucesivamente. Los orbitales *f* son importantes porque explican el comportamiento de los elementos con número atómico mayor de 57, aunque no es fácil representar su forma. La química general no incluye el estudio de orbitales que tengan valores de ℓ mayores de 3 (los orbitales *g* y subsecuentes).

En los ejemplos 7.6 y 7.7 se muestra cómo se identifican los orbitales con los números cuánticos, así como los cálculos empleados para determinar el número total de orbitales asociados con cierto número cuántico principal.

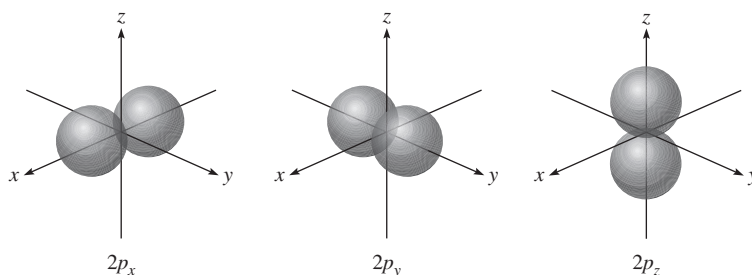



Figura 7.20 Diagramas de contorno de superficie de los tres orbitales 2*p*. Estos orbitales son idénticos en forma y energía, pero sus orientaciones son diferentes. Los orbitales *p* de números cuánticos principales más altos tienen una forma similar.

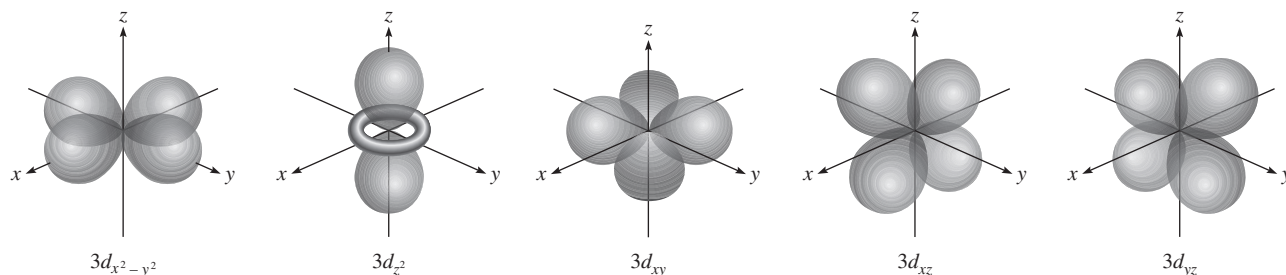



Figura 7.21 Diagramas de contorno de superficie de los cinco orbitales 3*d*. Aunque el orbital $3d_{z^2}$ se ve distinto, es equivalente a los otros cuatro orbitales en todos los demás aspectos. Los orbitales *d* de números cuánticos principales más altos tienen formas similares.

EJEMPLO 7.6

Haga un listado de los valores de n, ℓ y m_ℓ, para los orbitales del subnivel 4*d*.

Estrategia ¿Cuáles son las relaciones entre n, ℓ y m_ℓ? ¿Qué representan "4" y "*d*" en 4*d*?

Solución Como vimos antes, el número dado al designar el subnivel corresponde al número cuántico principal, en este caso $n = 4$. La letra designa el tipo de orbital. Puesto que este caso trata con orbitales *d*, $\ell = 2$. Los valores de m_ℓ pueden variar de $-\ell$ a ℓ. Por consiguiente, m_ℓ puede ser –2, –1, 0, 1 o 2.

Verificación Los valores de n y ℓ son fijos para 4*d*, pero m_ℓ puede tener cualquiera de los cinco valores, los cuales corresponden a los cinco orbitales *d*.

Problema similar: 7.57.

Ejercicio de práctica Dé los valores de los números cuánticos asociados a los orbitales del subnivel 3*p*.

EJEMPLO 7.7

¿Cuál es el número total de orbitales asociados al número cuántico principal $n = 3$?

Estrategia Para calcular el número total de orbitales para un valor determinado de n, primero necesitamos escribir los valores posibles de ℓ. Después, determinamos cuántos valores m_ℓ están asociados a cada valor de ℓ. El número total de orbitales es igual a la suma de todos los valores m_ℓ.

Solución Para $n = 3$, los valores posibles para ℓ son 0, 1 y 2. Por tanto, hay un orbital 3*s* ($n = 3$, $\ell = 0$ y $m_\ell = 0$); hay tres orbitales 3*p* ($n = 3$, $\ell = 1$ y $m_\ell = -1, 0, 1$); hay cinco orbitales 3*d* ($n = 3$, $\ell = 2$ y $m_\ell = -2, -1, 0, 1, 2$). El número total de orbitales es $1 + 3 + 5 = 9$.

Verificación El número total de orbitales para un valor determinado de n es n^2. De manera que tenemos $3^2 = 9$. ¿Puede comprobar esta relación general?

Problema similar: 7.62.

Ejercicio de práctica ¿Cuál es el número total de orbitales asociados al número cuántico principal $n = 4$?

Las energías de los orbitales

Ahora que tenemos cierto conocimiento de las formas y tamaños de los orbitales atómicos, podemos averiguar cuáles son sus energías relativas y determinar cómo influyen estos niveles de energía en la distribución electrónica real de los átomos.

De acuerdo con la ecuación (7.5), la energía del electrón de un átomo de hidrógeno se establece sólo por su número cuántico principal. Así, las energías de los orbitales del hidrógeno aumentan en la siguiente forma (figura 7.22):

$$1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d < 4s = 4p = 4d = 4f < \cdots$$

Figura 7.22 Niveles de energía de los orbitales en el átomo de hidrógeno. Cada línea horizontal corta representa un orbital. Todos los orbitales con el mismo número cuántico principal (*n*) tienen la misma energía.

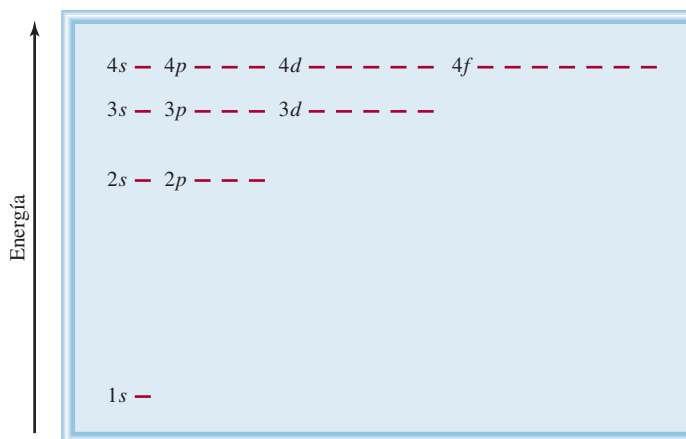



Figura 7.23 Niveles de energía de los orbitales en un átomo polielectrónico. Observe que el nivel de energía depende tanto de los valores de *n* como de los valores de ℓ.

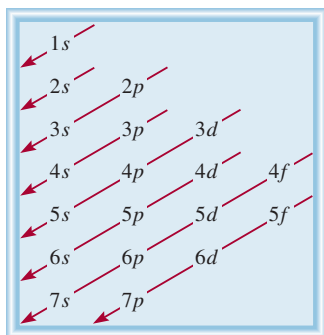
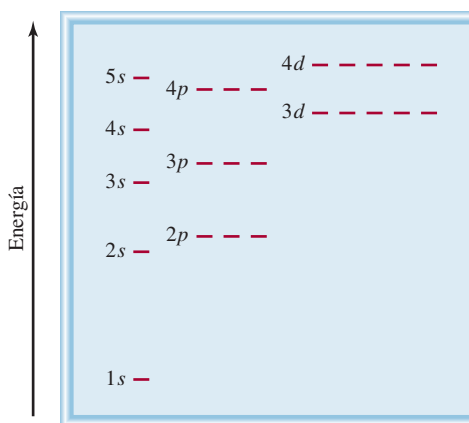



Figura 7.24 Orden en el cual se llenan los subniveles atómicos en un átomo polielectrónico. Comienza con el orbital 1*s* y desciende en dirección de las flechas. Así, el orden es como sigue: 1*s* < 2*s* < 2*p* < 3*s* < 3*p* < 4*s* < 3*d* < . . .

Aunque las distribuciones de densidad electrónica no son iguales en los orbitales 2*s* y 2*p*, el electrón del átomo de hidrógeno tendrá la misma energía en estos dos orbitales. El orbital 1*s* del átomo de hidrógeno corresponde a la condición más estable, el estado fundamental. El núcleo atrae con mayor fuerza a un electrón que reside en este orbital porque se encuentra más cerca. El electrón de este átomo estará en un estado excitado en los orbitales 2*s*, 2*p* o en orbitales superiores.

El diagrama de energía para los átomos polielectrónicos es más complejo que el del hidrógeno. En aquellos átomos, la energía de un electrón depende de su número cuántico de momento angular así como de su número cuántico principal (figura 7.23). Para átomos polielectrónicos, el nivel de energía 3*d* está muy cerca del nivel 4*s*. Sin embargo, la energía total de un átomo depende no sólo de la suma de las energías de los orbitales, sino también de la energía de repulsión entre los electrones de estos orbitales (cada orbital puede acomodar hasta dos electrones, como veremos en la sección 7.8). De esto se desprende que la energía total de un átomo es menor cuando se llena el subnivel 4*s* antes que el 3*d*. La figura 7.24 representa el orden de llenado de los orbitales atómicos en los átomos polielectrónicos. En la sección 7.8 estudiaremos ejemplos específicos.

7.8 Configuración electrónica

Los cuatro números cuánticos, n, ℓ, m_ℓ y m_s son suficientes para identificar por completo un electrón en cualquier orbital de cualquier átomo. En cierto modo, consideramos al conjunto de los cuatro números cuánticos como el "domicilio" de un electrón en un átomo, de la misma

forma en que la calle, la ciudad, el estado y el código postal especifican el domicilio de una persona. Por ejemplo, los cuatro números cuánticos para un electrón de un orbital 2s son: $n = 2$, $\ell = 0$, $m_\ell = 0$ y $m_s = +\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$. No conviene indicar todos los números cuánticos individuales, por lo que es preferible emplear la notación simplificada (n, ℓ, m_ℓ, m_s). Para el ejemplo anterior, los números cuánticos pueden ser $(2, 0, 0, +\frac{1}{2})$ o $(2, 0, 0, -\frac{1}{2})$. El valor de m_s no influye en la energía, tamaño, forma u orientación de un orbital, pero sí determina la distribución de los electrones en el orbital.

El ejemplo 7.8 muestra la forma en que se asignan los números cuánticos de un electrón en un orbital.

EJEMPLO 7.8

Escriba los cuatro números cuánticos para un electrón situado en un orbital 3p.

Estrategia ¿Qué implican "3" y "p" en 3p? ¿Cuántos orbitales (valores de m_ℓ) hay en un subnivel 3p? ¿Cuáles son los posibles valores del número cuántico de espín del electrón?

Solución En principio, sabemos que el número cuántico principal n es 3 y el número cuántico de momento angular ℓ debe ser 1 (porque se trata de un orbital p).

Para $\ell = 1$ existen tres valores de m_ℓ dados por –1, 0 y 1. Como el número cuántico de espín del electrón m_s puede ser $+\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$, concluimos que existen seis maneras posibles de designar al electrón utilizando la notación (n, ℓ, m_ℓ, m_s):

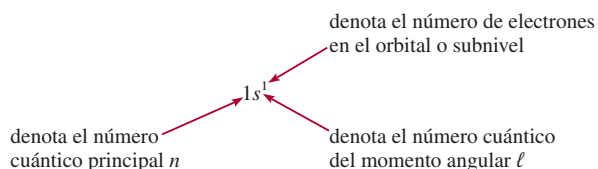
$$(3, 1, -1, +\tfrac{1}{2}) \qquad (3, 1, -1, -\tfrac{1}{2})$$
$$(3, 1, 0, +\tfrac{1}{2}) \qquad (3, 1, 0, -\tfrac{1}{2})$$
$$(3, 1, 1, +\tfrac{1}{2}) \qquad (3, 1, 1, -\tfrac{1}{2})$$

Verificación En estas seis designaciones podemos ver que los valores de n y ℓ son constantes, pero los valores de m_ℓ y m_s pueden variar.

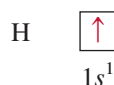
Problema similar: 7.58.

Ejercicio de práctica Escriba los cuatro números cuánticos para un electrón situado en un orbital 4d.

El átomo de hidrógeno es un sistema particularmente simple porque sólo posee un electrón. Éste puede ocupar el orbital 1s (el estado fundamental), o encontrarse en algún orbital de mayor energía (un estado excitado). Para entender el comportamiento electrónico de los átomos polielectrónicos, necesitamos conocer la ***configuración electrónica*** del átomo, es decir, la *manera en que están distribuidos los electrones entre los distintos orbitales atómicos*. Para mostrar las reglas básicas de escritura de las configuraciones electrónicas en los átomos que se encuentran en el *estado fundamental*, utilizaremos los primeros diez elementos (del hidrógeno al neón). (La sección 7.9 describe cómo aplicar estas reglas a los demás elementos de la tabla periódica.) Para el presente análisis, conviene recordar que el número de electrones de un átomo es igual a su número atómico Z.

La figura 7.22 muestra que el electrón de un átomo de hidrógeno en el estado fundamental debe estar en el orbital 1s, de manera que su configuración electrónica es 1s^1:

También es posible representar la configuración electrónica con un *diagrama de orbital* que muestra el espín del electrón (vea la figura 7.16):

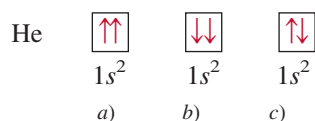
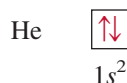
H

1s^1

Recuerde que la dirección del espín electrónico no tiene efecto sobre la energía del electrón.

La flecha hacia arriba representa uno de los dos posibles giros o espines del electrón. (El electrón también se podría representar con la flecha hacia abajo.) La caja representa un orbital atómico.

El principio de exclusión de Pauli

El ***principio de exclusión de Pauli***[13] es útil para determinar las configuraciones electrónicas de los átomos polielectrónicos. Este principio establece que *no es posible que dos electrones de un átomo tengan los mismos cuatro números cuánticos*. Si dos electrones deben tener los mismos valores de n, ℓ y m_ℓ (es decir, los dos electrones están en el *mismo* orbital atómico), entonces deben tener distintos valores de m_s. En otras palabras, sólo dos electrones pueden coexistir en el mismo orbital atómico, y deben tener espines opuestos. Para el átomo de helio existen tres formas en las que se pueden colocar sus dos electrones en el orbital 1*s*:

He	⇈	⇊	⇅
	$1s^2$	$1s^2$	$1s^2$
	a)	*b*)	*c*)

Los diagramas *a*) y *b*) son imposibles por el principio de exclusión de Pauli. En el diagrama *a*), ambos electrones tienen el espín hacia arriba y tendrían los números cuánticos (1, 0, 0, $+\frac{1}{2}$); en *b*), ambos electrones tienen espín descendente, y tendrían los números cuánticos (1, 0, 0, $-\frac{1}{2}$). Únicamente la configuración en *c*) es físicamente aceptable, porque un electrón tiene los números cuánticos (1, 0, 0, $+\frac{1}{2}$) y el otro tiene (1, 0, 0, $-\frac{1}{2}$). Por tanto, el átomo de helio tiene la siguiente configuración:

Se dice que los electrones que tienen espines opuestos están apareados. En el helio, $m_s = +\frac{1}{2}$ para un electrón; $m_s = -\frac{1}{2}$ para el otro.

He ⇅
$1s^2$

Cabe señalar que $1s^2$ se lee "uno *s* dos", no "uno *s* al cuadrado".

Diamagnetismo y paramagnetismo

El principio de exclusión de Pauli es uno de los principios fundamentales de la mecánica cuántica y se comprueba con una simple observación. Si los dos electrones del orbital 1*s* de un átomo de helio tuvieran el mismo espín, o espines paralelos (↑↑ o ↓↓), sus campos magnéticos

[13] Wolfgang Pauli (1900-1958). Físico austriaco. Uno de los fundadores de la mecánica cuántica; se le otorgó el premio Nobel de física en 1945.

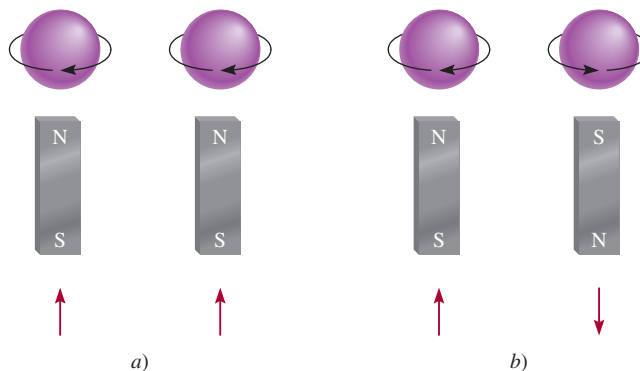
Figura 7.25 El espín *a*) paralelo y *b*) antiparalelo de dos electrones. En *a*), los dos campos magnéticos se refuerzan entre sí. En *b*), los dos campos magnéticos se cancelan entre sí.

netos se reforzarían mutuamente. Esta distribución haría del helio un gas paramagnético [figura 7.25*a*)]. Las sustancias ***paramagnéticas*** son aquellas *que contienen espines no apareados y son atraídas por un imán*. Por otra parte, si los espines del electrón están apareados o son antiparalelos (↑↓ o ↓↑), los efectos magnéticos se cancelan y el átomo es diamagnético [figura 7.25*b*)]. Las sustancias ***diamagnéticas*** *no contienen espines no apareados y son repelidas ligeramente por un imán*.

Figura 7.26 Inicialmente la sustancia paramagnética se pesó en una balanza. Cuando el electroimán se encendió, la balanza se desequilibró debido a que el tubo de muestra se llevó al interior del campo magnético. Una vez que se conoce la concentración y masa adicional necesaria para restablecer el equilibrio, es posible calcular el número de electrones desapareados en la sustancia.

Las mediciones de las propiedades magnéticas proporcionan la evidencia más directa de las configuraciones electrónicas específicas de los elementos. El progreso alcanzado en el diseño de instrumentos en los últimos 30 años permite no sólo determinar si un átomo es paramagnético, sino también saber cuántos electrones no apareados están presentes (figura 7.26). Los resultados experimentales indican que el átomo de helio es diamagnético en su estado fundamental. Por tanto, los dos electrones en el orbital 1*s* deben estar apareados de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli y el gas de helio es diamagnético. Conviene tener presente que cualquier átomo que tenga un número *impar* de electrones siempre tendrá uno o más espines no apareados dado que se necesita un número par de electrones para completar el apareamiento. Por otra parte, los átomos que tienen un número par de electrones pueden ser diamagnéticos o paramagnéticos. Más adelante veremos el origen de este comportamiento.

El átomo de litio ($Z = 3$) es otro de los ejemplos a examinar. Este átomo tiene tres electrones, pero el tercero no puede ocupar el orbital 1*s* porque sería inevitable que tuviera los cuatro números cuánticos iguales al de uno de los dos primeros electrones. Como consecuencia, este electrón "entra" en el siguiente orbital (de energía superior), que corresponde al orbital 2*s* (vea la figura 7.23). La configuración electrónica del litio es $1s^22s^1$ y su diagrama de orbital es

Li [↑↓] [↑]
$1s^2$ $2s^1$

El átomo de litio tiene un electrón desapareado y por consiguiente es paramagnético.

El efecto pantalla en los átomos polielectrónicos

Las mediciones experimentales indican que el orbital 2*s* se encuentra en un nivel de energía menor que el del orbital 2*p*. ¿A qué se debe esto? Si se comparan las configuraciones electrónicas $1s^22s^1$ y $1s^22p^1$ se encuentra que en ambos casos el orbital 1*s* se llena con dos electrones. Como los orbitales 2*s* y 2*p* son más grandes que el orbital 1*s*, un electrón situado en cualesquiera de esos orbitales pasará (en promedio) más tiempo lejos del núcleo que un electrón de un orbital 1*s*. Se dice que un electrón en orbitales 2*s* o 2*p* está parcialmente "apantallado" de la fuerza de atracción del núcleo por los electrones 1*s*. La consecuencia importante de este efecto pantalla es que *disminuye* la atracción electrostática entre los protones del núcleo y el electrón del orbital 2*s* o 2*p*.

Figura 7.27 Gráficos de probabilidad radial (vea la figura 7.18) para los orbitales 1*s*, 2*s* y 2*p*. Los electrones 1*s* apantallan eficazmente a los electrones 2*s* y 2*p* del núcleo. El orbital 2*s* es más penetrante que el orbital 2*p*.

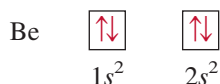
La densidad electrónica cambia al aumentar la longitud al núcleo en una forma que depende del tipo de orbital. Aunque un electrón en 2*s* pasa (en promedio) más tiempo cerca del núcleo que un electrón en 2*p*, la densidad cerca del núcleo es mayor para un electrón en 2*s* (vea en la figura 7.27 el máximo más pequeño para el orbital 2*s*). Por esta razón, se dice que el orbital 2*s* es "más penetrante" que el orbital 2*p*, y está menos apantallado por los electrones en 1*s*. De hecho, para el mismo número cuántico principal *n*, el poder de penetración disminuye con el aumento en el número cuántico del momento angular ℓ, es decir,

$$s > p > d > f > \ldots$$

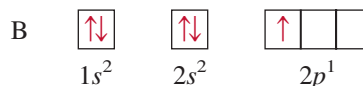
Dado que la estabilidad de un electrón está determinada por la fuerza de atracción del núcleo se infiere que un electrón en 2*s* tendrá menor energía que un electrón en 2*p*. Dicho de otra forma, quitar un electrón en 2*p* demanda menos energía que la necesaria para un electrón en

$2s$ porque el núcleo atrae con menos fuerza a un electrón en $2p$. El átomo de hidrógeno tiene sólo un electrón y, por tanto, no presenta el efecto pantalla.

Siguiendo con el análisis de los átomos de los primeros 10 elementos, pasemos ahora al berilio ($Z = 4$). Su configuración electrónica en el estado fundamental es $1s^2 2s^2$, o

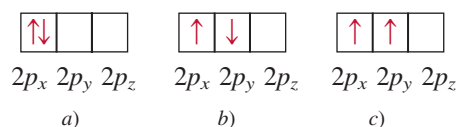
Be [↑↓] [↑↓]
$1s^2$ $2s^2$

Como era de esperarse, los átomos de berilio son diamagnéticos.

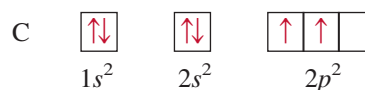
La configuración electrónica del boro ($Z = 5$) es $1s^2 2s^2 2p^1$, o

B [↑↓] [↑↓] [↑][ ][ ]
$1s^2$ $2s^2$ $2p^1$

Observe que el electrón no apareado podría estar en los orbitales $2p_x$, $2p_y$ o $2p_z$. Esta elección es totalmente arbitraria porque los tres orbitales p tienen energías equivalentes. Por último, el diagrama muestra que los átomos de boro son paramagnéticos.

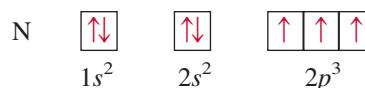
Regla de Hund

La configuración electrónica del carbono ($Z = 6$) es $1s^2 2s^2 2p^2$. El siguiente diagrama muestra las distintas formas en las que se pueden distribuir dos electrones entre los tres orbitales p:

[↑↓][ ][ ]   [↑][↓][ ]   [↑][↑][ ]
$2p_x$ $2p_y$ $2p_z$ $2p_x$ $2p_y$ $2p_z$ $2p_x$ $2p_y$ $2p_z$
a)   *b*)   *c*)

Ninguna de las tres distribuciones viola el principio de exclusión de Pauli, de modo que sólo queda determinar cuál de ellas dará más estabilidad. La respuesta se encuentra en la ***regla de Hund***,[14] la cual establece que la *distribución electrónica más estable en los subniveles es la que tiene el mayor número de espines paralelos*. La distribución del diagrama *c*) satisface esta condición. En los diagramas *a*) y *b*) los espines se cancelan entre sí, de modo que el diagrama de orbital para el carbono es

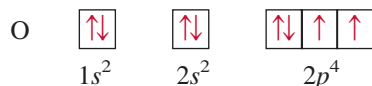
C [↑↓] [↑↓] [↑][↑][ ]
$1s^2$ $2s^2$ $2p^2$

Desde un punto de vista cualitativo es fácil entender por qué es preferible el diagrama *c*) en lugar del *a*). En este último, los dos electrones están en el mismo orbital $2p_x$. Como están más cercanos, hay mayor repulsión mutua que cuando ocupan dos orbitales separados, ya sea $2p_x$ o $2p_y$. La preferencia de la distribución *c*) más que la de *b*) es más sutil, pero se justifica sobre bases teóricas. El hecho de que los átomos de carbono sean paramagnéticos, con dos electrones no apareados, concuerda con la regla de Hund.

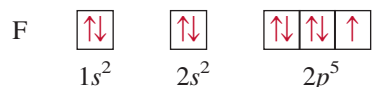
La configuración electrónica del nitrógeno ($Z = 7$) es $1s^2 2s^2 2p^3$:

N [↑↓] [↑↓] [↑][↑][↑]
$1s^2$ $2s^2$ $2p^3$

Otra vez, la regla de Hund establece que los tres electrones $2p$ tienen espines paralelos entre sí; en consecuencia, el átomo de nitrógeno es paramagnético: contiene tres electrones desapareados.

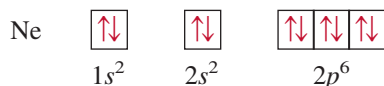
[14] Frederick Hund (1896-1997). Físico alemán. El trabajo de Hund se basó principalmente en la mecánica cuántica. También ayudó a desarrollar la teoría del orbital molecular de los enlaces químicos.

La configuración electrónica del oxígeno ($Z = 8$) es $1s^22s^22p^4$. Un átomo de oxígeno tiene dos electrones no apareados:

O [↑↓] [↑↓] [↑↓|↑|↑]
$1s^2$ $2s^2$ $2p^4$

La configuración electrónica del flúor ($Z = 9$) es $1s^22s^22p^5$. Los nueve electrones se distribuyen de la siguiente manera:

F [↑↓] [↑↓] [↑↓|↑↓|↑]
$1s^2$ $2s^2$ $2p^5$

El átomo de flúor tiene un electrón no apareado.

En el neón ($Z = 10$), el subnivel $2p$ está totalmente lleno. La configuración electrónica de este elemento es $1s^22s^22p^6$, y *todos* los electrones están apareados:

Ne [↑↓] [↑↓] [↑↓|↑↓|↑↓]
$1s^2$ $2s^2$ $2p^6$

Por tanto, el gas de neón deberá ser diamagnético, como lo demuestran las observaciones experimentales.

Reglas generales para la asignación de electrones en los orbitales atómicos

Con base en los ejemplos anteriores, es factible formular algunas reglas generales para determinar el máximo número de electrones que admiten los distintos subniveles y orbitales para un valor dado de n:

1. Cada capa o nivel de número cuántico principal n contiene n subniveles. Por ejemplo, si $n = 2$, hay dos subniveles (dos valores de ℓ) de números cuánticos de momento angular 0 y 1.
2. Cada subnivel de número cuántico ℓ contiene $(2\ell + 1)$ orbitales. Por ejemplo, si $\ell = 1$, hay tres orbitales p.
3. Cada orbital admite un máximo de dos electrones. Por tanto, el máximo número de electrones es simplemente el doble del número de orbitales empleados.
4. De acuerdo con la fórmula $2n^2$ es fácil calcular el máximo número de electrones que puede tener un átomo en el nivel principal n.

En los ejemplos 7.9 y 7.10 se muestra el procedimiento para calcular el número de electrones en los orbitales e identificarlos con los cuatro números cuánticos.

EJEMPLO 7.9

¿Cuál es el máximo número de electrones que es posible encontrar en el nivel principal para el que $n = 3$?

Estrategia Se nos proporciona el número cuántico principal (n), así que podemos determinar todos los valores posibles del número cuántico de momento angular (ℓ). Las reglas anteriores muestran que el número de orbitales para cada valor de ℓ es $(2\ell + 1)$. Por tanto, podemos determinar el número total de orbitales. ¿Cuántos electrones puede recibir cada orbital?

(*continúa*)

Solución Cuando $n = 3$, $\ell = 0$, 1 y 2. El número de orbitales para cada valor de ℓ está dado por

Valor de ℓ	Número de orbitales ($2\ell + 1$)
0	1
1	3
2	5

En total hay nueve orbitales. Como cada uno puede acomodar dos electrones, el máximo número de electrones que habrá en los orbitales es 2×9, es decir 18.

Verificación Si utilizamos la fórmula (n^2) como en el ejemplo 7.7, podemos ver que el número total de orbitales es 3^2 y el número total de electrones es $2(3^2)$ o 18. En general, el número total de electrones en un nivel principal de energía n es $2n^2$.

Problemas similares: 7.64, 7.65.

Ejercicio de práctica Calcule el número total de electrones que pueden encontrarse en el nivel principal para el que $n = 4$.

EJEMPLO 7.10

El átomo de oxígeno tiene un total de ocho electrones. Escriba los cuatro números cuánticos para cada uno de estos electrones en su estado fundamental.

Estrategia Comenzamos con $n = 1$ y procedemos a llenar los orbitales en el orden mostrado en la figura 7.24. Para cada valor de n determinamos los posibles valores de ℓ. Para cada valor de ℓ asignamos los posibles valores de m_ℓ. Podemos colocar los electrones en los orbitales de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli y la regla de Hund.

Solución Comenzamos con $n = 1$, por lo que $\ell = 0$, un subnivel que corresponde al orbital 1s. Este orbital puede acomodar un total de dos electrones. En seguida, $n = 2$, y ℓ puede ser 0 o bien 1. El subnivel $\ell = 0$ tiene un orbital 2s, capaz de acomodar dos electrones. Los cuatro electrones restantes se acomodan en el subnivel $\ell = 1$, que tiene tres orbitales 2p. El diagrama de los orbitales es:

O [↑↓] [↑↓] [↑↓|↑|↑]

$1s^2$ $2s^2$ $2p^4$

Los resultados se resumen en la siguiente tabla:

Electrón	n	ℓ	m_ℓ	m_s	Orbital
1	1	0	0	$+\frac{1}{2}$	1s
2	1	0	0	$-\frac{1}{2}$	
3	2	0	0	$+\frac{1}{2}$	2s
4	2	0	0	$-\frac{1}{2}$	
5	2	1	–1	$+\frac{1}{2}$	$2p_x$, $2p_y$, $2p_z$
6	2	1	0	$+\frac{1}{2}$	
7	2	1	1	$+\frac{1}{2}$	
8	2	1	1	$-\frac{1}{2}$	

Desde luego, la colocación del octavo electrón en el orbital asignado como m_ℓ es arbitraria. También es correcto asignarlo a $m_\ell = 0$ o $m_\ell = -1$.

Problema similar: 7.91.

Ejercicio de práctica Escriba un conjunto completo de números cuánticos para cada uno de los electrones del boro (B).

En este punto resumamos lo que el examen de los primeros diez elementos nos ha revelado acerca de las configuraciones electrónicas en estado fundamental y las propiedades de los electrones en los átomos:

1. No puede haber dos electrones en el mismo átomo con los mismos cuatro números cuánticos. Éste es el principio de exclusión de Pauli.
2. Cada orbital puede alojar un máximo de dos electrones, los cuales deben tener espines opuestos, o diferentes números cuánticos de espín electrónico.
3. La configuración electrónica más estable en un subnivel es aquella que tiene el mayor número de espines paralelos. Ésta es la regla de Hund.
4. Los átomos paramagnéticos son aquellos en los que uno o más electrones están no apareados. Los átomos diamagnéticos son aquellos en los que todos los espines electrónicos están apareados.
5. En un átomo de hidrógeno, la energía del electrón depende sólo de su número cuántico principal n. En un átomo polielectrónico, la energía de un electrón depende tanto de n como de su número cuántico del momento angular ℓ.
6. En un átomo polielectrónico los subniveles se llenan en el orden mostrado en la figura 7.21.
7. Para los electrones del mismo número cuántico principal, su poder penetrante o proximidad al núcleo disminuye en orden $s > p > d > f$. Esto significa que, por ejemplo, se requiere más energía para separar un electrón $3s$ de un átomo polielectrónico que la que se requiere para separar un electrón $3p$.

7.9 El principio de construcción

En este apartado aplicamos al resto de los elementos las reglas utilizadas para escribir las configuraciones electrónicas de los 10 primeros elementos. Este procedimiento se fundamenta en el principio de Aufbau. El ***principio de Aufbau*** establece que *cuando los protones se incorporan al núcleo de uno en uno para construir los elementos, los electrones se suman de la misma forma a los orbitales atómicos*. Este procedimiento da un conocimiento preciso de las configuraciones electrónicas de los elementos en el estado fundamental. Como veremos más adelante, el conocimiento de las configuraciones electrónicas es fundamental para entender y predecir las propiedades de los elementos; además, explica por qué la tabla periódica funciona tan bien.

El vocablo alemán "Aufbau" significa "construcción".

La tabla 7.3 muestra las configuraciones electrónicas de los elementos en su estado fundamental, desde el H ($Z = 1$) hasta el Rg ($Z = 111$). Con excepción del hidrógeno y del helio, las configuraciones electrónicas de todos los elementos se representan por un ***núcleo de gas noble***, que muestra entre *paréntesis el símbolo del gas noble que antecede al elemento a considerar*, seguido por los símbolos de los subniveles superiores llenos que ocupan los niveles externos. Observe que las configuraciones electrónicas de los subniveles superiores llenos en los niveles externos de los elementos que van del sodio ($Z = 11$) al argón ($Z = 18$) siguen un patrón semejante a las de los elementos litio ($Z = 3$) hasta el neón ($Z = 10$).

Los gases nobles.

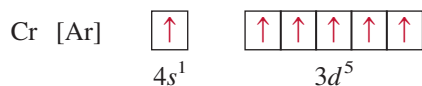
Como se mencionó en la sección 7.7, en un átomo polielectrónico primero se llena el subnivel $4s$ y después el $3d$ (vea la figura 7.24). Por tanto, la configuración electrónica del potasio ($Z = 19$) es $1s^22s^22p^63s^23p^64s^1$. Dado que $1s^22s^22p^63s^23p^6$ es la configuración electrónica del argón, resulta más sencillo escribir la configuración electrónica del potasio como [Ar]$4s^1$, donde [Ar] representa el "núcleo del argón". De la misma forma podemos escribir la configuración electrónica del calcio ($Z = 20$) como [Ar]$4s^2$. La colocación del electrón más externo del potasio en el orbital $4s$ (y no en el $3d$) se sustenta en las evidencias experimentales. Las siguientes comparaciones también sugieren que ésta es la configuración correcta. Las propiedades químicas del potasio son parecidas a las del litio y el sodio, los primeros dos miembros de los metales alcalinos. En estos dos elementos, el último electrón está en un orbital s (no hay ambigüedad en la asignación de sus configuraciones electrónicas); en consecuencia, cabe esperar que el último electrón del potasio ocupe el orbital $4s$ en lugar del $3d$.

TABLA 7.3 Configuración electrónica de los elementos en su estado fundamental*

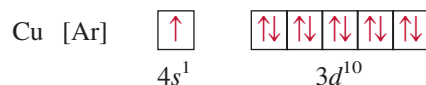
Número atómico	Símbolo	Configuración electrónica	Número atómico	Símbolo	Configuración electrónica	Número atómico	Símbolo	Configuración electrónica
1	H	$1s^1$	38	Sr	$[Kr]5s^2$	75	Re	$[Xe]6s^24f^{14}5d^5$
2	He	$1s^2$	39	Y	$[Kr]5s^24d^1$	76	Os	$[Xe]6s^24f^{14}5d^6$
3	Li	$[He]2s^1$	40	Zr	$[Kr]5s^24d^2$	77	Ir	$[Xe]6s^24f^{14}5d^7$
4	Be	$[He]2s^2$	41	Nb	$[Kr]5s^14d^4$	78	Pt	$[Xe]6s^14f^{14}5d^9$
5	B	$[He]2s^22p^1$	42	Mo	$[Kr]5s^14d^5$	79	Au	$[Xe]6s^14f^{14}5d^{10}$
6	C	$[He]2s^22p^2$	43	Tc	$[Kr]5s^24d^5$	80	Hg	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}$
7	N	$[He]2s^22p^3$	44	Ru	$[Kr]5s^14d^7$	81	Tl	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^1$
8	O	$[He]2s^22p^4$	45	Rh	$[Kr]5s^14d^8$	82	Pb	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^2$
9	F	$[He]2s^22p^5$	46	Pd	$[Kr]4d^{10}$	83	Bi	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^3$
10	Ne	$[He]2s^22p^6$	47	Ag	$[Kr]5s^14d^{10}$	84	Po	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^4$
11	Na	$[Ne]3s^1$	48	Cd	$[Kr]5s^24d^{10}$	85	At	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^5$
12	Mg	$[Ne]3s^2$	49	In	$[Kr]5s^24d^{10}5p^1$	86	Rn	$[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^6$
13	Al	$[Ne]3s^23p^1$	50	Sn	$[Kr]5s^24d^{10}5p^2$	87	Fr	$[Rn]7s^1$
14	Si	$[Ne]3s^23p^2$	51	Sb	$[Kr]5s^24d^{10}5p^3$	88	Ra	$[Rn]7s^2$
15	P	$[Ne]3s^23p^3$	52	Te	$[Kr]5s^24d^{10}5p^4$	89	Ac	$[Rn]7s^26d^1$
16	S	$[Ne]3s^23p^4$	53	I	$[Kr]5s^24d^{10}5p^5$	90	Th	$[Rn]7s^26d^2$
17	Cl	$[Ne]3s^23p^5$	54	Xe	$[Kr]5s^24d^{10}5p^6$	91	Pa	$[Rn]7s^25f^26d^1$
18	Ar	$[Ne]3s^23p^6$	55	Cs	$[Xe]6s^1$	92	U	$[Rn]7s^25f^36d^1$
19	K	$[Ar]4s^1$	56	Ba	$[Xe]6s^2$	93	Np	$[Rn]7s^25f^46d^1$
20	Ca	$[Ar]4s^2$	57	La	$[Xe]6s^25d^1$	94	Pu	$[Rn]7s^25f^6$
21	Sc	$[Ar]4s^23d^1$	58	Ce	$[Xe]6s^24f^15d^1$	95	Am	$[Rn]7s^25f^7$
22	Ti	$[Ar]4s^23d^2$	59	Pr	$[Xe]6s^24f^3$	96	Cm	$[Rn]7s^25f^76d^1$
23	V	$[Ar]4s^23d^3$	60	Nd	$[Xe]6s^24f^4$	97	Bk	$[Rn]7s^25f^9$
24	Cr	$[Ar]4s^13d^5$	61	Pm	$[Xe]6s^24f^5$	98	Cf	$[Rn]7s^25f^{10}$
25	Mn	$[Ar]4s^23d^5$	62	Sm	$[Xe]6s^24f^6$	99	Es	$[Rn]7s^25f^{11}$
26	Fe	$[Ar]4s^23d^6$	63	Eu	$[Xe]6s^24f^7$	100	Fm	$[Rn]7s^25f^{12}$
27	Co	$[Ar]4s^23d^7$	64	Gd	$[Xe]6s^24f^75d^1$	101	Md	$[Rn]7s^25f^{13}$
28	Ni	$[Ar]4s^23d^8$	65	Tb	$[Xe]6s^24f^9$	102	No	$[Rn]7s^25f^{14}$
29	Cu	$[Ar]4s^13d^{10}$	66	Dy	$[Xe]6s^24f^{10}$	103	Lr	$[Rn]7s^25f^{14}6d^1$
30	Zn	$[Ar]4s^23d^{10}$	67	Ho	$[Xe]6s^24f^{11}$	104	Rf	$[Rn]7s^25f^{14}6d^2$
31	Ga	$[Ar]4s^23d^{10}4p^1$	68	Er	$[Xe]6s^24f^{12}$	105	Db	$[Rn]7s^25f^{14}6d^3$
32	Ge	$[Ar]4s^23d^{10}4p^2$	69	Tm	$[Xe]6s^24f^{13}$	106	Sg	$[Rn]7s^25f^{14}6d^4$
33	As	$[Ar]4s^23d^{10}4p^3$	70	Yb	$[Xe]6s^24f^{14}$	107	Bh	$[Rn]7s^25f^{14}6d^5$
34	Se	$[Ar]4s^23d^{10}4p^4$	71	Lu	$[Xe]6s^24f^{14}5d^1$	108	Hs	$[Rn]7s^25f^{14}6d^6$
35	Br	$[Ar]4s^23d^{10}4p^5$	72	Hf	$[Xe]6s^24f^{14}5d^2$	109	Mt	$[Rn]7s^25f^{14}6d^7$
36	Kr	$[Ar]4s^23d^{10}4p^6$	73	Ta	$[Xe]6s^24f^{14}5d^3$	110	Ds	$[Rn]7s^25f^{14}6d^8$
37	Rb	$[Kr]5s^1$	74	W	$[Xe]6s^24f^{14}5d^4$	111	Rg	$[Rn]7s^25f^{14}6d^9$

* El símbolo [He] se denomina núcleo de helio y representa $1s^2$. [Ne] se denomina núcleo de neón y representa $1s^22s^22p^6$. [Ar] se denomina núcleo de argón y representa $[Ne]3s^23p^6$. [Kr] se denomina núcleo de kriptón y representa $[Ar]4s^23d^{10}4p^6$. [Xe] se denomina núcleo de xenón y representa $[Kr]5s^24d^{10}5p^6$. [Rn] se denomina núcleo de radón y representa $[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^6$.

Los metales de transición.

Los elementos que van del escandio ($Z = 21$) al cobre ($Z = 29$) son metales de transición. En los ***metales de transición***, los *subniveles* d *están parcialmente llenos, o forman cationes con facilidad que tienen este subnivel incompleto*. Consideremos la primera serie de metales de transición, desde el escandio hasta el cobre. En esta serie, los electrones adicionales se acomodan en los orbitales $3d$ siguiendo la regla de Hund. Sin embargo, hay dos irregularidades. La configuración electrónica del cromo ($Z = 24$) es $[Ar]4s^1 3d^5$ y no $[Ar]4s^2 3d^4$, como se podría esperar. En el cobre se observa el mismo patrón, ya que su configuración electrónica es $[Ar]4s^1 3d^{10}$ en lugar de $[Ar]4s^2 3d^9$. Esta distribución se explica porque hay una estabilidad ligeramente mayor con los subniveles casi llenos ($3d^5$) y completamente llenos ($3d^{10}$). Los electrones que se encuentran en el mismo subnivel (en este caso, los orbitales d) tienen la misma energía pero distinta distribución espacial. En consecuencia, su apantallamiento mutuo es relativamente pequeño y el núcleo los atrae con mayor fuerza cuando tienen la configuración $3d^5$. De acuerdo con la regla de Hund, el diagrama de orbital para el Cr es

Así, el Cr tiene un total de seis electrones no apareados. El diagrama de orbital para el cobre es

Cu [Ar] ↑ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓

$4s^1$ $3d^{10}$

De nuevo, en este caso también se gana más estabilidad con el subnivel $3d$ completamente lleno. En general, los subniveles casi llenos y completamente llenos tienen mayor estabilidad.

Los subniveles $4s$ y $4p$ se llenan con el patrón más sencillo en los elementos que van del Zn ($Z = 30$) al Kr ($Z = 36$). En el rubidio ($Z = 37$), los electrones comienzan a entrar por el nivel de energía $n = 5$.

Las configuraciones electrónicas de los metales de la segunda serie de transición [itrio ($Z = 39$) hasta plata ($Z = 47$)] también son irregulares, aunque aquí no se dan más detalles.

El sexto periodo de la tabla periódica comienza con cesio ($Z = 55$) y bario ($Z = 56$), que tienen las configuraciones electrónicas $[Xe]6s^1$ y $[Xe]6s^2$, respectivamente. Luego va el lantano ($Z = 57$). Según la figura 7.24, esperaríamos que después de llenar el orbital $6s$, los demás electrones se acomodaran en los orbitales $4f$. La realidad es que las energías de los orbitales $5d$ y $4f$ son muy parecidas. De hecho, en el lantano el orbital $4f$ es un poco más energético que el $5d$, de ahí que su configuración electrónica sea $[Xe]6s^2 5d^1$ en lugar de $[Xe]6s^2 4f^1$.

Después del lantano siguen los 14 elementos que forman la ***serie de los lantánidos*** o de las ***tierras raras***, que van del cerio ($Z = 58$) al lutecio ($Z = 71$). Los metales de esta serie *tienen los subniveles 4f parcialmente llenos o con facilidad forman cationes que tienen estos subniveles incompletos*. Los electrones que se suman se acomodan en los orbitales $4f$. Este subnivel se llena totalmente en el lutecio, y el siguiente electrón entra en el subnivel $5d$. Observe que la configuración electrónica del gadolinio ($Z = 64$) es $[Xe]6s^2 4f^7 5d^1$ en lugar de $[Xe]6s^2 4f^8$. Como el cromo, el gadolinio gana más estabilidad con el subnivel ($4f^7$) semilleno.

Los metales de la tercera serie de transición, incluidos el lantano y el hafnio ($Z = 72$) hasta llegar al oro ($Z = 79$), se distinguen porque tienen lleno el subnivel $5d$. Con Hg ($Z = 80$), los orbitales $6s$ y $5d$ ahora se llenan. Después se llena el subnivel $6p$ y este patrón continúa hasta el radón ($Z = 86$).

La *última hilera de elementos* corresponde a la ***serie de los actínidos***, que comienza con el torio ($Z = 90$). *Muy pocos de estos elementos se encuentran en la naturaleza; la mayor parte se ha sintetizado*.

Con algunas excepciones, es factible escribir la configuración electrónica de cualquier elemento empleando como guía la figura 7.24. Con los elementos que se debe tener más cuidado es con los metales de transición, los lantánidos y los actínidos. Como se señaló antes, para valores grandes del número cuántico principal n, el orden de llenado de un subnivel en un elemento puede cambiar para el siguiente elemento. En la figura 7.28 se agrupan los elementos según el tipo de subnivel que ocupan los electrones más externos.

Figura 7.28 Clasificación de los grupos de elementos en la tabla periódica de acuerdo con el tipo de subnivel externo llenado por los electrones.

1*s*		1*s*
2*s*		2*p*
3*s*		3*p*
4*s*	3*d*	4*p*
5*s*	4*d*	5*p*
6*s*	5*d*	6*p*
7*s*	6*d*	7*p*

4*f*
5*f*

EJEMPLO 7.11

Escriba las configuraciones electrónicas *a*) del azufre (S) y *b*) del paladio (Pd) en su estado fundamental. El paladio es diamagnético.

***a*) Estrategia** ¿Cuántos electrones hay en el átomo de S ($Z = 16$)? Comenzamos con $n = 1$ y seguimos llenando orbitales en el orden mostrado en la figura 7.24. Para cada valor de ℓ, asignamos los valores posibles de m_ℓ. Podemos colocar los electrones en los orbitales de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli y la regla de Hund y después escribir la configuración electrónica. La tarea se simplifica si utilizamos el núcleo de gas noble que precede al S para los electrones internos.

Solución El azufre tiene 16 electrones. El núcleo de gas noble en este caso es [Ne]. (Ne es el gas noble en el periodo que precede al azufre.) [Ne] representa $1s^22s^22p^6$. Esto deja seis electrones para llenar el subnivel 3*s* y llenar parcialmente el subnivel 3*p*. Así, la configuración electrónica del S es $1s^22s^22p^63s^23p^4$ o $[\mathrm{Ne}]3s^23p^4$.

***b*) Estrategia** Podemos utilizar el mismo método que en *a*). ¿Qué implica que se afirme que el Pd es un elemento diamagnético?

Solución El paladio tiene 46 electrones. El núcleo de gas noble en este caso es [Kr]. (El Kr es el gas noble en el periodo que antecede al paladio.) [Kr] representa

$$1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^6$$

Los 10 electrones restantes se distribuyen entre los orbitales 4*d* y 5*s*. Las tres elecciones son 1) $4d^{10}$, 2) $4d^95s^1$ y 3) $4d^85s^2$. Debido a que el paladio es diamagnético, todos los electrones se aparean y su configuración electrónica debe ser

$$1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^64d^{10}$$

o simplemente $[\mathrm{Kr}]4d^{10}$. Las configuraciones en 2) y 3) representan elementos paramagnéticos.

Verificación Para confirmar la respuesta, escriba los diagramas orbitales de 1), 2) y 3).

Problemas similares: 7.87, 7.88.

Ejercicio de práctica Escriba la configuración electrónica del estado fundamental del fósforo (P).

Revisión de conceptos

Identifique el átomo que tiene la siguiente configuración electrónica de estado fundamental $[\mathrm{Ar}]4s^23d^6$.

Ecuaciones básicas

$u = \lambda\nu$	(7.1)	Relaciona la rapidez de una onda con su frecuencia y longitud de onda.
$E = h\nu$	(7.2)	Relaciona la energía de un cuanto (y de un fotón) con la frecuencia.
$E = h\dfrac{c}{\lambda}$	(7.3)	Relaciona la energía de un cuanto (y de un fotón) con la longitud de onda.
$h\nu = \text{KE} + W$	(7.4)	El efecto fotoeléctrico.
$E_n = -R_H\left(\dfrac{1}{n^2}\right)$	(7.5)	La energía de un electrón de un átomo de hidrógeno en el estado n.
$\Delta E = h\nu = R_H\left(\dfrac{1}{n_i^2} - \dfrac{1}{n_f^2}\right)$	(7.6)	Energía de un fotón absorbida o emitida conforme el electrón transita del nivel n_i al nivel n_f.
$\lambda = \dfrac{h}{mu}$	(7.8)	Relaciona la longitud de onda de una partícula con su masa m y rapidez u.
$\Delta x \Delta p \geq \dfrac{h}{4\pi}$	(7.9)	Calcula la incertidumbre en la posición o en el momento de una partícula.

Resumen de conceptos

1. La teoría cuántica desarrollada por Planck explica plenamente la emisión de radiación de los sólidos calentados. La teoría cuántica establece que los átomos y moléculas emiten energía radiante en cantidades discretas (cuanta) y no en forma continua. Este comportamiento está gobernado por la relación $E = h\nu$, donde E es la energía de la radiación, h es la constante de Planck y ν es la frecuencia de la radiación. La energía se emite siempre en múltiplos enteros de $h\nu$ ($1\,h\nu$, $2\,h\nu$, $3\,h\nu$,. . .).
2. Con la teoría cuántica, Einstein resolvió otro misterio de la física: el efecto fotoeléctrico. Einstein propuso que la luz se comporta como una corriente de partículas (fotones).
3. El espectro de líneas del hidrógeno, que aún era un misterio para los físicos del siglo XIX, también se explicaba con la teoría cuántica. El modelo que desarrolló Bohr para el átomo de hidrógeno suponía que la energía de su único electrón está cuantizada, es decir, limitada a ciertos valores definidos de energía por un entero, el número cuántico principal.
4. El estado de energía más estable de un electrón es el estado fundamental. Se dice que un electrón que se encuentra en un nivel de energía superior al de su estado más estable está en un estado excitado. En el modelo de Bohr, un electrón emite un fotón cuando pasa de un estado de mayor energía (un estado excitado) a otro de menor energía (el estado fundamental u otro estado menos excitado). La liberación de cantidades específicas de energía en forma de fotones explica las líneas del espectro de emisión del hidrógeno.
5. De Broglie amplió la descripción de Einstein del comportamiento onda-partícula de la luz a toda la materia en movimiento. La longitud de onda de una partícula en movimiento, de masa m y rapidez u, se expresa con la ecuación $\lambda = h/mu$ formulada por de Broglie.
6. La ecuación de Schrödinger describe los movimientos y energías de partículas submicroscópicas. Esta ecuación revolucionó la mecánica cuántica y abrió una nueva era para la física.
7. La ecuación de Schrödinger expresa los posibles estados de energía del electrón de un átomo de hidrógeno y la probabilidad de hallarlo en cierta región alrededor del núcleo. Estos resultados son aplicables con una exactitud razonable a los átomos polielectrónicos.
8. Un orbital atómico es una función (ψ) que define la distribución de densidad electrónica (ψ^2) en el espacio. Los orbitales se representan con diagramas de densidad electrónica o diagramas de contorno de superficie.
9. Cada electrón presente en un átomo se define por cuatro números cuánticos: el número cuántico principal n, que identifica la capa o nivel de energía principal del orbital; el número cuántico del momento angular ℓ, que determina la forma del orbital; el número cuántico magnético m_ℓ, que especifica la orientación del orbital en el espacio; y el número cuántico de espín electrónico m_s, que indica la dirección del espín del electrón en su propio eje.
10. El orbital individual s de cada nivel de energía es esférico y está centrado alrededor del núcleo. Cada uno de los tres orbitales p presentes en el nivel $n = 2$ y superiores tiene dos lóbulos; los pares de lóbulos forman ángulos rectos entre sí. A partir de $n = 3$ hay cinco orbitales d, de formas y orientaciones complejas.

11. La energía del electrón del átomo de hidrógeno está determinada sólo por su número cuántico principal. En los átomos polielectrónicos, el número cuántico principal y el número cuántico de momento angular determinan la energía de un electrón.
12. Dos electrones de un mismo átomo no pueden tener los mismos cuatro números cuánticos (principio de exclusión de Pauli).
13. La distribución electrónica más estable en un subnivel es la que tiene el mayor número de espines paralelos (regla de Hund). Los átomos que tienen uno o más espines no apareados son paramagnéticos. Los átomos que tienen todos los electrones apareados son diamagnéticos.
14. El principio de Aufbau es la guía para la construcción de los elementos. La tabla periódica los clasifica según sus números atómicos y, por tanto, por las configuraciones electrónicas de sus átomos.

Términos básicos

Amplitud, p. 276
Átomo polielectrónico, p. 294
Configuración electrónica, p. 301
Cuanto, p. 279
Densidad electrónica, p. 294
Diagrama de contorno de superficie, p. 298
Diamagnético, p. 303
Efecto fotoeléctrico, p. 280
Espectro de emisión, p. 282
Espectro de líneas, p. 283
Estado excitado (o nivel excitado), p. 285
Estado fundamental (o nivel basal), p. 285
Fotón, p. 280
Frecuencia (ν), p. 276
Longitud de onda (λ), p. 276
Metales de transición, p. 309
Nodo, p. 289
Núcleo de gas noble, p. 307
Números cuánticos, p. 294
Onda, p. 276
Onda electromagnética, p. 277
Orbital atómico, p. 294
Paramagnético, p. 303
Principio de Aufbau, p. 307
Principio de exclusión de Pauli, p. 302
Principio de incertidumbre de Heisenberg, p. 293
Radiación electromagnética, p. 277
Regla de Hund, p. 304
Serie de los actínidos, p. 309
Serie de los lantánidos (o de las tierras raras), p. 309

Preguntas y problemas

Teoría cuántica y radiación electromagnética

Preguntas de repaso

7.1 ¿Qué es una onda? Explique los siguientes términos relacionados con las ondas: longitud de onda, frecuencia y amplitud.

7.2 ¿Cuáles son las unidades de la longitud de onda y la frecuencia de las ondas electromagnéticas? ¿Cuál es la rapidez de la luz, en metros por segundo y en millas por hora?

7.3 Enumere los tipos de radiación electromagnética. Comience con la radiación que tiene la longitud de onda más larga y termine con la de longitud de onda más corta.

7.4 Dé los valores máximo y mínimo de longitud de onda que definen la región visible del espectro electromagnético.

7.5 Explique brevemente la teoría cuántica de Planck y el concepto de cuanto. ¿Cuáles son las unidades de la constante de Planck?

7.6 Dé dos ejemplos comunes que ilustren el concepto cuántico.

Problemas

7.7 *a*) ¿Cuál es la longitud de onda (en nanómetros) de la luz con una frecuencia de 8.6×10^{13} Hz? *b*) ¿Cuál es la frecuencia en (Hz) de la luz con una longitud de onda de 566 nm?

7.8 *a*) ¿Cuál es la frecuencia de la luz que tiene una longitud de onda de 456 nm? *b*) ¿Cuál es la longitud de onda (en nanómetros) de una radiación que tiene una frecuencia de 2.45×10^9 Hz? (Éste es el tipo de radiación empleada en los hornos de microondas.)

7.9 La longitud promedio entre Marte y la Tierra es de 1.3×10^8 millas. ¿Cuánto tiempo tomaría transmitir las imágenes de TV desde el vehículo espacial *Viking*, estacionado en la superficie de Marte, hasta la Tierra? (1 milla = 1.61 km.)

7.10 ¿Cuántos minutos le llevaría a una onda de radio viajar del planeta Venus a la Tierra? (La longitud promedio de Venus a la Tierra es de 28 millones de millas.)

7.11 La unidad SI de tiempo es el segundo, que se define como 9 192 631 770 ciclos de radiación asociada a cierto pro-

ceso de emisión en el átomo de cesio. Calcule la longitud de onda de esta radiación (con tres cifras significativas). ¿En qué región del espectro electromagnético se encuentra esta longitud de onda?

7.12 La unidad SI de longitud es el metro, que se define como una longitud igual a 1 650 763.73 longitudes de onda de la luz emitida por una transición de energía particular en los átomos de kriptón. Calcule la frecuencia de la luz con tres cifras significativas.

El efecto fotoeléctrico

Preguntas de repaso

7.13 Explique el significado del efecto fotoeléctrico.

7.14 ¿Qué son los fotones? ¿Qué impacto tuvo la explicación de Einstein del efecto fotoeléctrico en el desarrollo de la interpretación de la naturaleza ondulatoria y corpuscular de la radiación electromagnética?

Problemas

7.15 Un fotón tiene una longitud de onda de 624 nm. Calcule la energía del fotón en joules.

7.16 El color azul del cielo se debe a la dispersión de la luz solar por las moléculas del aire. La luz azul tiene una frecuencia aproximada de 7.5×10^{14} Hz. *a*) Calcule la longitud de onda, en nm, asociada a esta radiación. *b*) Calcule la energía, en joules, de un solo fotón asociado a esta frecuencia.

7.17 Un fotón tiene una frecuencia de 6.0×10^4 Hz. *a*) Convierta esta frecuencia en longitud de onda (nm). ¿Esta frecuencia cae en la región visible? *b*) Calcule la energía (en joules) de este fotón. *c*) Calcule la energía (en joules) de 1 mol de fotones con esta frecuencia.

7.18 ¿Cuál es la longitud de onda, en nm, de una radiación que tiene un contenido de energía de 1.0×10^3 kJ/mol? ¿En qué región del espectro electromagnético se encuentra esta radiación?

7.19 Cuando el cobre es bombardeado con electrones de alta energía se emiten rayos X. Calcule la energía (en joules) asociada a estos fotones si la longitud de onda de los rayos X es de 0.154 nm.

7.20 Cierta forma de radiación electromagnética tiene una frecuencia de 8.11×10^{14} Hz. *a*) ¿Cuál es su longitud de onda en nanómetros? ¿En metros? *b*) ¿En qué región del espectro electromagnético se asignaría? *c*) ¿Cuál es la energía (en joules) de un cuanto de esta radiación?

7.21 La función de trabajo del potasio es de 3.68×10^{-19} J. *a*) ¿Cuál es la frecuencia mínima de luz necesaria para expulsar los electrones del metal? *b*) Calcule la energía cinética de los electrones expulsados cuando se usa una luz de frecuencia de 8.62×10^{14} s^{-1} para irradiar.

7.22 Cuando se refleja una luz de frecuencia igual a 2.11×10^{15} s^{-1} sobre la superficie del metal oro, la energía cinética de los electrones expulsados es de 5.83×10^{-19} J. ¿Cuál es la función de trabajo del oro?

Teoría de Bohr del átomo de hidrógeno

Preguntas de repaso

7.23 *a*) ¿Qué es un nivel de energía? Explique la diferencia entre estado fundamental y estado excitado. *b*) ¿Qué son los espectros de emisión? ¿Cómo se distinguen los espectros de líneas de los espectros continuos?

7.24 *a*) Describa brevemente la teoría de Bohr del átomo de hidrógeno y cómo explica ésta la forma de un espectro de emisión. ¿En qué se diferencia la teoría de Bohr de los conceptos de la física clásica? *b*) Explique el significado del signo negativo en la ecuación (7.5).

Problemas

7.25 Explique por qué los elementos producen sus colores característicos cuando emiten fotones.

7.26 Algunos compuestos de cobre emiten luz verde cuando son calentados a la flama. ¿Cómo sabría que la luz es de una sola longitud de onda o una mezcla de dos o más longitudes de onda?

7.27 ¿Un material fluorescente podría emitir radiación en la región ultravioleta tras absorber luz visible? Explique su respuesta.

7.28 Explique por qué los astrónomos pueden saber qué elementos se encuentran en las estrellas lejanas analizando la radiación electromagnética que emiten las estrellas.

7.29 Examine los siguientes niveles de energía de un átomo hipotético:

E_4 ________________ -1.0×10^{-19} J
E_3 ________________ -5.0×10^{-19} J
E_2 ________________ -10×10^{-19} J
E_1 ________________ -15×10^{-19} J

a) ¿Cuál es la longitud de onda del fotón que puede excitar un electrón desde el nivel E_1 hasta el nivel E_4? *b*) ¿Cuál es la energía (en joules) que debe tener un fotón para excitar un electrón desde el nivel E_2 hasta el nivel E_3? *c*) Cuando un electrón cae desde el nivel E_3 hasta el nivel E_1, se dice que el átomo experimenta emisión. Calcule la longitud de onda del fotón emitido en este proceso.

7.30 La primera línea de la serie de Balmer aparece a una longitud de onda de 656.3 nm. ¿Cuál es la diferencia de energía entre los dos niveles de energía asociados a la emisión que da origen a esta línea espectral?

7.31 Calcule la longitud de onda (en nm) de un fotón emitido por un átomo de hidrógeno cuando su electrón cae del nivel $n = 5$ al nivel $n = 3$.

7.32 Calcule la frecuencia (en Hz) y la longitud de onda (en nm) del fotón emitido por un átomo de hidrógeno cuando su electrón cae del nivel $n = 4$ al nivel $n = 2$.

7.33 El análisis espectral minucioso muestra que la luz amarilla de las lámparas de sodio (como las de los arbotantes) está formada de fotones de dos longitudes de onda, 589.0 nm y 589.6 nm. ¿Cuál es la diferencia de energía (en joules) entre estos dos fotones?

7.34 Un electrón de un átomo de hidrógeno experimenta una transición desde un estado energético de número cuántico principal n_i, al estado $n = 2$. Si el fotón emitido tiene una longitud de onda de 434 nm, ¿cuál es la magnitud de n_i?

Dualidad onda-partícula

Preguntas de repaso

7.35 Explique el enunciado: la materia y la radiación tienen "naturaleza dual".

7.36 ¿Cómo explica la hipótesis de de Broglie el hecho de que las energías del electrón del átomo de hidrógeno están cuantizadas?

7.37 ¿Por qué la ecuación (7.8) funciona sólo para partículas submicroscópicas, como los electrones y los átomos, pero no para los objetos macroscópicos?

7.38 ¿Una pelota de beisbol en movimiento posee propiedades de onda? Si es así, ¿por qué no es posible determinar sus propiedades ondulatorias?

Problemas

7.39 Los neutrones térmicos son partículas que se mueven a velocidades comparables con las de las moléculas del aire a temperatura ambiente. Estos neutrones son los más eficaces para iniciar una reacción nuclear en cadena entre los isótopos de ^{235}U. Calcule la longitud de onda (en nm) asociada a un rayo de neutrones que se mueve a 7.00×10^2 m/s. (La masa de un neutrón es de 1.675×10^{-27} kg.)

7.40 Los protones pueden acelerarse a velocidades cercanas a las de la luz en los aceleradores de partículas. Estime la longitud de onda (en nm) de un protón que se desplaza a 2.90×10^8 m/s. (La masa de un protón es de 1.673×10^{-27} kg.)

7.41 ¿Cuál es la longitud de onda de de Broglie, en cm, de un colibrí de 12.4 g que vuela a 1.20×10^2 mph? (1 milla = 1.61 km.)

7.42 ¿Cuál es la longitud de onda (en nm) de de Broglie asociada a una pelota de ping-pong de 2.5 g que viaja a 35 mph?

Mecánica cuántica

Preguntas de repaso

7.43 ¿Cuáles son las limitaciones de la teoría de Bohr?

7.44 ¿Cuál es el principio de incertidumbre de Heisenberg? ¿Cuál es la ecuación de Schrödinger?

7.45 ¿Cuál es el significado físico de la función de onda?

7.46 ¿Cómo se utiliza el concepto de densidad electrónica para describir la posición de un electrón en el tratamiento de la mecánica cuántica para un átomo?

7.47 ¿Qué es un orbital atómico? ¿En qué se diferencia un orbital atómico de una órbita?

Orbitales atómicos

Preguntas de repaso

7.48 Describa la forma de los orbitales *s*, *p* y *d*. ¿Cómo se relacionan estos orbitales con los números cuánticos, n, ℓ y m_ℓ?

7.49 Indique los orbitales del hidrógeno en orden creciente de energía.

7.50 Describa las características de un orbital *s*, un orbital *p* y un orbital *d*. ¿Cuál de los siguientes orbitales no existe?: 1*p*, 2*s*, 2*d*, 3*p*, 3*d*, 3*f*, 4*g*.

7.51 ¿Por qué el diagrama de contorno de superficie es útil para representar un orbital atómico?

7.52 Describa los cuatro números cuánticos que definen a un electrón en un átomo.

7.53 ¿Qué número cuántico define un nivel? ¿Cuáles números cuánticos definen un subnivel?

7.54 ¿Cuáles de los cuatro números cuánticos (n, ℓ, m_ℓ, m_s) determinan: *a*) la energía de un electrón en un átomo de hidrógeno y en un átomo polielectrónico, *b*) el tamaño de un orbital, *c*) la forma de un orbital y *d*) la orientación de un orbital en el espacio?

Problemas

7.55 Un electrón de cierto átomo está en el nivel cuántico $n = 2$. Enumere los posibles valores de los subniveles ℓ y m_ℓ.

7.56 Un electrón de un átomo está en el nivel cuántico $n = 3$. Enumere los posibles valores de los subniveles ℓ y m_ℓ.

7.57 Dé los valores de los números cuánticos asociados a los siguientes orbitales: *a*) 2*p*, *b*) 3*s*, *c*) 5*d*.

7.58 Dé los valores de los números cuánticos de un electrón en los siguientes orbitales: *a*) 3*s*, *b*) 4*p*, *c*) 3*d*.

7.59 Analice las diferencias y semejanzas entre un orbital 1*s* y un orbital 2*s*.

7.60 ¿Cuál es la diferencia entre un orbital $2p_x$ y un orbital $2p_y$?

7.61 Enumere los subniveles y orbitales asociados al número cuántico principal n, si $n = 5$.

7.62 Enumere los subniveles y orbitales asociados al número cuántico principal n, si $n = 6$.

7.63 Calcule el número total de electrones que pueden ocupar *a*) un orbital *s*, *b*) tres orbitales *p*, *c*) cinco orbitales *d*, *d*) siete orbitales *f*.

7.64 ¿Cuál es el número total de electrones que pueden permanecer en todos los orbitales que tengan el mismo número cuántico principal n?

7.65 Determine el máximo número de electrones que se pueden encontrar en cada uno de los siguientes subniveles: 3*s*, 3*d*, 4*p*, 4*f*, 5*f*.

7.66 Indique el número total de: *a*) electrones *p* en el N ($Z = 7$); *b*) electrones *s* en el Si ($Z = 14$) y *c*) electrones 3*d* en el S ($Z = 16$).

7.67 Construya una tabla con todos los orbitales permitidos en los cuatro primeros niveles de energía principales del átomo de hidrógeno. Designe cada tipo (por ejemplo, *s, p*) y señale cuántos orbitales hay de cada tipo.

7.68 ¿Por qué los orbitales 3*s*, 3*p* y 3*d* tienen la misma energía en el átomo de hidrógeno pero distintas energías en un átomo polielectrónico?

7.69 Para cada uno de los siguientes pares de orbitales del hidrógeno, indique cuál es el que tiene más energía: *a*) 1*s*, 2*s*; *b*) 2*p*, 3*p*; *c*) $3d_{xy}$, $3d_{yz}$; *d*) 3*s*, 3*d*; *e*) 4*f*, 5*s*.

7.70 Para cada uno de los siguientes pares de orbitales de un átomo polielectrónico, indique cuál orbital es el que tiene menos energía: *a*) 2*s*, 2*p*; *b*) 3*p*, 3*d*; *c*) 3*s*, 4*s*; *d*) 4*d*, 5*f*.

Configuración electrónica

Preguntas de repaso

7.71 ¿Qué es la configuración electrónica? Describa el significado del principio de exclusión de Pauli y de la regla de Hund en la escritura de la configuración electrónica de los elementos.

7.72 Explique el significado del símbolo $4d^6$.

7.73 Explique el significado de los términos diamagnético y paramagnético. Dé un ejemplo de un átomo diamagnético y uno de un átomo paramagnético. ¿Qué significa la expresión “los electrones están apareados”?

7.74 ¿Qué significa el término “apantallamiento de electrones” en un átomo? Utilice el átomo de litio como ejemplo y explique cómo influye este proceso en la energía de los electrones de un átomo.

Problemas

7.75 Señale cuáles de los siguientes conjuntos de números cuánticos son inaceptables y explique por qué:

a) $(1, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, *b*) $(3, 0, 0, +\frac{1}{2})$, *c*) $(2, 2, 1, +\frac{1}{2})$,
d) $(4, 3, -2, +\frac{1}{2}$, *e*) $(3, 2, 1, 1)$

7.76 Las configuraciones electrónicas del estado fundamental que se muestran aquí son incorrectas. Explique qué errores se han cometido en cada una y escriba las configuraciones electrónicas correctas:

Al: $1s^22s^22p^43s^23p^3$
B: $1s^22s^22p^5$
F: $1s^22s^22p^6$

7.77 El número atómico de un elemento es 73. ¿Los átomos de este elemento son diamagnéticos o paramagnéticos?

7.78 ¿Cuántos electrones no apareados existen en cada uno de los siguientes átomos?: B, Ne, P, Sc, Mn, Se, Kr, Fe, Cd, I, Pb.

Principio de construcción

Preguntas de repaso

7.79 Enuncie el principio de Aufbau y explique qué función desempeña en la clasificación de los elementos en la tabla periódica.

7.80 Describa las características de los siguientes grupos de elementos: metales de transición, lantánidos, actínidos.

7.81 ¿Qué es el núcleo de un gas noble? ¿Por qué simplifica la escritura de las configuraciones electrónicas?

7.82 ¿Cuál es el grupo y el periodo del elemento osmio?

7.83 Defina los siguientes términos y dé un ejemplo de cada uno: metales de transición, lantánidos, actínidos.

7.84 ¿Por qué las configuraciones electrónicas del Cr y del Cu en su estado fundamental no corresponden a las que se esperaría?

7.85 Explique qué significa núcleo de gas noble. Escriba la configuración electrónica del núcleo de gas noble del xenón.

7.86 Comente qué tan correcto es el siguiente enunciado: “la probabilidad de encontrar dos electrones que tengan los cuatro números cuánticos iguales es cero”.

Problemas

7.87 Aplique el principio de Aufbau para obtener la configuración electrónica del selenio en su estado fundamental.

7.88 Aplique el principio de Aufbau para obtener la configuración electrónica del tecnecio en su estado fundamental.

7.89 Escriba las configuraciones electrónicas de los siguientes elementos en su estado fundamental: B, V, Ni, As, I, Au.

7.90 Escriba las configuraciones electrónicas de los siguientes elementos en su estado fundamental: Ge, Fe, Zn, Ni, W, Tl.

7.91 La configuración electrónica de un átomo neutro es $1s^22s^22p^63s^2$. Escriba un conjunto completo de números cuánticos para cada uno de los electrones. ¿Cuál es el nombre de este elemento?

7.92 ¿Cuál de las siguientes especies tiene más electrones no apareados? S^+, S o S^-. Explique cómo llegó a la respuesta.

Problemas adicionales

7.93 Cuando un compuesto que contiene iones cesio se calienta a la llama de un mechero Bunsen, emite fotones con una energía de 4.30×10^{-19} J. ¿De qué color es la llama de cesio?

7.94 Explique si son correctos los siguientes enunciados: *a*) El electrón del átomo de hidrógeno está en una órbita que nunca se acerca al núcleo más de 100 pm. *b*) Los espectros de absorción atómica se deben a las transiciones de electrones desde niveles de menor energía a niveles de mayor energía. *c*) Un átomo polielectrónico se comporta en cierto modo como un sistema solar que tiene varios planetas.

7.95 Describa con exactitud las diferencias entre cada uno de los siguientes términos: *a*) longitud de onda y frecuencia, *b*) propiedades de onda y propiedades de partícula, *c*) energía cuántica y variación continua de energía.

7.96 ¿Cuál es el máximo número de electrones de un átomo que pueden tener los siguientes números cuánticos? Especifique en qué orbitales pueden hallarse estos electrones.

a) $n = 2, m_s = +\frac{1}{2}$; *b*) $n = 4, m_\ell = +1$; *c*) $n = 3, \ell = 2$;
d) $n = 2, \ell = 0, m_s = -\frac{1}{2}$; *e*) $n = 4, \ell = 3, m_\ell = -2$.

7.97 Identifique a los siguientes personajes y reseñe sus contribuciones al desarrollo de la teoría cuántica: Bohr, de Broglie, Einstein, Planck, Heisenberg, Schrödinger.

7.98 ¿Qué propiedades de los electrones se utilizan en un microscopio electrónico?

7.99 En un experimento fotoeléctrico, un estudiante utiliza una fuente de luz que tiene una frecuencia mayor de la necesaria para liberar a los electrones de cierto metal. Sin embargo, tras aplicar continuamente el rayo de luz en la misma zona del metal y por largo tiempo, el estudiante nota que la máxima energía cinética de los electrones emitidos empieza a disminuir, aunque la frecuencia de la luz se mantenga constante. Explique este comportamiento.

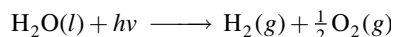
7.100 Una bola rápida lanzada por un pitcher se ha cronometrado en unas 100 mph. *a*) Calcule la longitud de onda (en nm) de una pelota de beisbol de 0.141 kg a esta rapidez. *b*) ¿Qué longitud de onda tendría un átomo de hidrógeno a la misma rapidez? (1 milla = 1 609 m.)

7.101 Si se toma en cuenta sólo la configuración electrónica del estado fundamental, ¿hay más elementos con átomos diamagnéticos o con átomos paramagnéticos? Explique su respuesta.

7.102 Un láser de rubí produce pulsos de radiación con duración de 1.00×10^{-9} s y longitud de onda de 633 nm. *a*) Si el láser produce 0.376 J de energía por pulso, ¿cuántos fotones se generan en cada pulso? *b*) Calcule la potencia del láser por pulso (en watts). (1 W = 1 J/s.)

7.103 Una muestra de 368 g de agua absorbe radiación infrarroja de 1.06×10^4 nm de un láser de dióxido de carbono. Suponiendo que toda la radiación absorbida se transforma en calor, calcule cuántos fotones se necesitan para elevar la temperatura del agua en 5.00°C a esa longitud de onda.

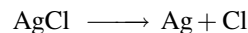
7.104 Se ha sugerido que la fotodisociación del agua

$$H_2O(l) + h\nu \longrightarrow H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g)$$

puede ser una fuente de hidrógeno. El $\Delta H^\circ_{\text{reacción}}$ para la reacción, calculado a partir de los datos termoquímicos, es de 285.8 kJ por mol de agua transformada. Calcule la máxima longitud de onda (en nm) que aportaría la energía suficiente. En principio, ¿sería factible utilizar la luz solar como fuente de energía para este proceso?

7.105 Las líneas espectrales de las series de Lyman y de Balmer no se traslapan. Compruebe este enunciado con el cálculo de la longitud de onda más larga asociada a la serie de Lyman y la longitud de onda más corta asociada a la serie de Balmer (en nm).

7.106 Sólo una fracción de la energía eléctrica suministrada a una lámpara de tungsteno se convierte en luz visible. El resto de la energía aparece como radiación infrarroja (es decir, calor). Una bombilla de 75 W transforma en luz visible 15.0% de la energía que recibe (suponiendo que la longitud de onda es de 550 nm). ¿Cuántos fotones emite la bombilla por segundo? (1 W = 1 J/s.)

7.107 Las lentes de ciertas gafas para sol tienen incorporados pequeños cristales de cloruro de plata (AgCl). Al exponerse a la luz de longitud de onda adecuada, sucede la siguiente reacción:

$$AgCl \longrightarrow Ag + Cl$$

Los átomos de Ag formados producen un color gris uniforme que atenúa los reflejos. Si el ΔH de la reacción es de 248 kJ/mol, calcule la máxima longitud de onda de la luz que puede inducir este proceso.

7.108 El ion He^+ tiene un solo electrón, de ahí que se parezca al ion hidrógeno. Calcule las longitudes de onda, en orden creciente, de las primeras cuatro transiciones del ion He^+ en la serie de Balmer. Compárelas con las longitudes de onda de las mismas transiciones en un átomo de H. Explique las diferencias. (La constante de Rydberg para el ion He^+ es de 8.72×10^{-18} J.)

7.109 El ozono (O_3) de la estratosfera absorbe la radiación nociva del Sol al experimentar la siguiente descomposición: $O_3 \longrightarrow O + O_2$. *a*) Consulte la tabla 6.4 y calcule el ΔH° de este proceso. *b*) Calcule la máxima longitud de onda de los fotones (en nm) que poseen esta energía para provocar la descomposición fotoquímica del ozono.

7.110 La retina del ojo humano es capaz de detectar luz cuando la energía radiante incidente es de por lo menos 4.0×10^{-17} J. ¿Cuántos fotones de una luz de 600 nm de longitud de onda equivalen a esta energía?

7.111 El electrón de un átomo de H puede regresar desde un estado excitado al estado fundamental de dos maneras: *a*) por transición directa con emisión de un fotón de longitud de onda λ_1 y *b*) pasando por un estado excitado intermedio que se alcanza con la emisión de un fotón de longitud de onda λ_2. Este intermediario decae posteriormente al estado fundamental emitiendo otro fotón de longitud de onda λ_3. Desarrolle una ecuación que relacione λ_1 a λ_2 y λ_3.

7.112 Se llevó a cabo un experimento fotoeléctrico aplicando por separado un láser de 450 nm (luz azul) y otro de 560 nm (luz amarilla) sobre una superficie metálica limpia y midiendo la cantidad de electrones liberados y su energía cinética. ¿Cuál luz generaría más electrones? ¿Cuál luz liberaría electrones de mayor energía cinética? Suponga que con cada luz láser se aplica la misma cantidad de energía a la superficie del metal y que sus frecuencias superan la frecuencia umbral.

7.113 Dibuje las formas (con contornos de superficie) de los siguientes orbitales: *a*) $2p_y$, *b*) $3d_{z^2}$, *c*) $3d_{x^2-y^2}$. (Muestre los ejes de las coordenadas en los dibujos.)

7.114 Todas las configuraciones electrónicas descritas en este capítulo se refieren a los átomos gaseosos en su estado fundamental. Un átomo puede absorber un cuanto de energía y promover uno de sus electrones a un orbital de mayor energía. Cuando esto sucede se dice que el átomo está

en un estado excitado. En seguida se muestran las configuraciones electrónicas de algunos átomos excitados. Identifique estos átomos y escriba sus configuraciones electrónicas en el estado fundamental:

a) $1s^1 2s^1$
b) $1s^2 2s^2 2p^2 3d^1$
c) $1s^2 2s^2 2p^6 4s^1$
d) $[Ar]4s^1 3d^{10} 4p^4$
e) $[Ne]3s^2 3p^4 3d^1$

7.115 Dibuje los diagramas de orbital de los átomos que tienen las siguientes configuraciones electrónicas:

a) $1s^2 2s^2 2p^5$
b) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
c) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$

7.116 Si Rutherford y sus colaboradores hubieran utilizado electrones en lugar de partículas alfa para demostrar la estructura del núcleo, como se describe en la sección 2.2, ¿qué hubieran descubierto?

7.117 Los científicos han encontrado átomos de hidrógeno interestelar que tienen número cuántico *n* del orden de varios cientos. Calcule la longitud de onda de la luz emitida cuando un átomo de H experimenta una transición de $n = 236$ a $n = 235$. ¿En qué región del espectro electromagnético cae esta longitud de onda?

7.118 Calcule la longitud de onda de un átomo de helio cuya rapidez es igual a la raíz de la rapidez cuadrática media a 20°C.

7.119 La energía de ionización es la mínima requerida para quitar un electrón de un átomo. Esta energía suele estar expresada en unidades de kJ/mol, es decir, la energía en kilojoules necesaria para un mol de electrones a un mol de átomos. *a*) Calcule la energía de ionización del átomo de hidrógeno. *b*) Repita el cálculo para la remoción de electrones desde el estado $n = 2$.

7.120 Un electrón de un átomo de hidrógeno se excita desde el estado fundamental al estado $n = 4$. Indique (con falso o verdadero) qué tan ciertos son los siguientes enunciados:

a) $n = 4$ es el primer estado excitado.

b) Ionizar (quitar) un electrón desde $n = 4$ demanda más energía que desde el estado fundamental.

c) El electrón está más alejado (en promedio) del núcleo en el estado $n = 4$ que en el estado fundamental.

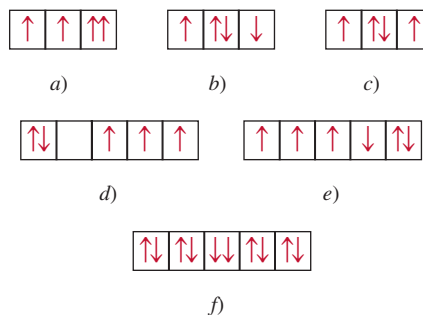
d) La longitud de onda de la luz emitida cuando el electrón cae del nivel $n = 4$ al nivel $n = 1$ es mayor que cuando lo hace desde $n = 4$ hasta $n = 2$.

e) La longitud de onda que absorbe el átomo al pasar del nivel $n = 1$ hasta $n = 4$ es idéntica a la de la luz emitida cuando pasa desde $n = 4$ hasta $n = 1$.

7.121 La energía de ionización de cierto elemento es de 412 kJ/mol (vea el problema 7.119). Sin embargo, cuando los átomos de este elemento están en el primer estado excitado, la energía de ionización es de sólo 126 kJ/mol. Con base en esta información, calcule la longitud de onda de la luz emitida durante la transición desde el primer estado excitado hasta el estado fundamental.

7.122 Los alveolos son finos sacos de aire de los pulmones (vea el problema 5.132) que tienen un diámetro promedio de 5.0×10^{-5} m. Suponga que una molécula de oxígeno (5.3×10^{-26} kg) queda atrapada en uno de estos sacos. Calcule la incertidumbre asociada a la velocidad de esta molécula. (*Sugerencia:* La máxima incertidumbre en la posición de la molécula está dada por el diámetro del alveolo.)

7.123 ¿Cuántos fotones deben ser absorbidos a 660 nm para fundir 5.0×10^2 g de hielo? En promedio, ¿cuántas moléculas de H_2O de hielo se transforman en agua líquida por cada fotón? (*Sugerencia*: Para fundir 1 g de hielo a 0°C se necesitan 334 J.)

7.124 En seguida se muestra parte de los diagramas de orbital que representan las configuraciones electrónicas de ciertos elementos en su estado fundamental. ¿Cuál de estos diagramas viola el principio de exclusión de Pauli? ¿Cuál viola la regla de Hund?

7.125 La luz UV que broncea la piel cae en la región de 320 a 400 nm. Calcule la energía total (en joules) que absorbe una persona expuesta a esta radiación durante 2.0 horas, dado que en un intervalo de 80 nm (320 a 400 nm) chocan un total de 2.0×10^{16} fotones en la superficie de la Tierra por centímetro cuadrado por segundo y el área corporal expuesta es de 0.45 m^2. Suponga que el cuerpo absorbe sólo la mitad de la radiación y refleja el resto. (*Sugerencia:* Utilice una longitud de onda promedio de 360 nm para calcular la energía de un fotón.)

7.126 El Sol se rodea de un círculo blanco de material gaseoso llamado corona, que sólo es visible durante un eclipse total de Sol. La temperatura de la corona es de varios millones de grados Celsius, suficiente para romper las moléculas y quitar algunos o todos los electrones de los átomos. Los astronautas han estimado la temperatura de la corona examinando las líneas de emisión de los iones de algunos elementos, por ejemplo, analizando el espectro de emisión de los iones Fe^{14+}. Si se sabe que para convertir Fe^{13+} en Fe^{14+} se precisan 3.5×10^4 kJ/mol, estime la temperatura de la corona del Sol. (*Sugerencia:* La energía cinética promedio de un mol de gas es de $\frac{3}{2}RT$.)

7.127 En 1996, los físicos produjeron un antiátomo de hidrógeno. En este átomo, que equivale a la antimateria de un átomo ordinario, las cargas eléctricas de todas las partículas que lo forman están invertidas. Así, el núcleo de un antiátomo se forma de un antiprotón, con una masa igual a la del protón pero con carga negativa, mientras que en lugar del electrón existe un antielectrón (también cono-

cido como positrón), cuya masa es igual a la del electrón pero lleva una carga positiva. ¿Cabría esperar que los niveles de energía, los espectros de emisión y los orbitales atómicos de un átomo de antihidrógeno fueran distintos de los del átomo de hidrógeno? ¿Qué sucedería si un átomo de antihidrógeno chocara con un átomo de hidrógeno?

7.128 Utilice la ecuación (5.16) para calcular la longitud de onda de de Broglie de una molécula de N_2 a 300 K.

7.129 Cuando un electrón efectúa una transición entre los niveles de energía de un átomo de hidrógeno, no hay restricciones en los valores inicial y final del número cuántico principal *n*. No obstante, hay una regla en mecánica cuántica que restringe los valores inicial y final del momento angular del orbital ℓ. Esto se denomina *regla de selección* que afirma que $\Delta\ell = \pm 1$, es decir, en una transición el valor de ℓ sólo puede aumentar o disminuir por uno. De acuerdo con esta regla, ¿cuál de las siguientes transiciones se permite: *a*) 2*s* $\longrightarrow$ 1*s*, *b*) 3*p* $\longrightarrow$ 1*s*, *c*) 3*d* $\longrightarrow$ 4*f*, *d*) 4*d* $\longrightarrow$ 3*s*? En vista de esta regla de selección, explique por qué es posible observar las diferentes series de emisión mostradas en la figura 7.11.

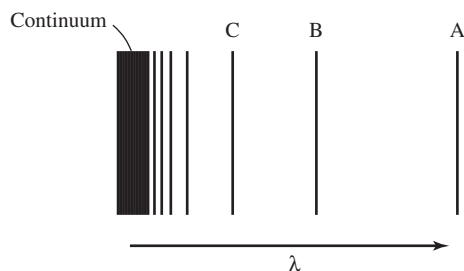
7.130 En un microscopio electrónico, los electrones se aceleran al hacerlos pasar a través de una diferencia de voltaje. La energía cinética que adquieren los electrones es igual al voltaje multiplicado por la carga del electrón. Por tanto, una diferencia de voltaje de 1 volt imparte una energía cinética de 1.602×10^{-19} C × V o 1.602×10^{-19} J. Calcule la longitud de onda asociada a electrones acelerados por 5.00×10^3 volts.

7.131 Un horno de microondas que opera a 1.22×10^8 nm se utiliza para calentar 150 mL de agua (aproximadamente el volumen de una taza de té) desde 20 hasta 100°C. Calcule el número de fotones necesarios si 92.0% de la energía del microondas se convierte en la energía térmica del agua.

7.132 El isótopo radiactivo Co-60 se utiliza en medicina nuclear para el tratamiento de ciertos tipos de cáncer. Calcule la longitud de onda y la frecuencia de una partícula gamma emitida con energía de 1.29×10^{11} J/mol.

7.133 *a*) Un electrón en estado fundamental del átomo de hidrógeno se mueve a una rapidez promedio de 5×10^6 m/s. Si la rapidez se conoce con una incertidumbre de 1%, ¿cuál será la incertidumbre al conocer su posición? Dado que el radio del átomo de hidrógeno en el estado fundamental es de 5.29×10^{-11}, explique su resultado. La masa de un electrón es de 9.1094×10^{-31} kg. *b*) Una bola de beisbol de 0.15 kg que se lanza a 100 mph tiene un impulso de 6.7 kg · m/s. Si la incertidumbre al medir el impulso es de 1.0×10^{-7} del impulso, calcule la incertidumbre en la posición de la pelota de beisbol.

Problemas especiales

7.134 Para iones parecidos al hidrógeno, es decir, iones que contienen sólo un electrón, la ecuación (7.5) se modificó como sigue: $E_n = -R_H Z^2(1/n^2)$, donde *Z* es el número atómico del átomo original. La figura de abajo representa el espectro de emisión, en fase gaseosa, de ese ion parecido al hidrógeno. Todas las líneas resultan de las transiciones electrónicas de los estados excitados al estado $n = 2$. *a*) ¿Cuáles transiciones electrónicas corresponden a las líneas B y C? *b*) Si la longitud de onda de la línea C es de 27.1 nm, calcule las longitudes de onda de las líneas A y B. *c*) Calcule la energía necesaria para eliminar el electrón del ion en el estado $n = 4$. *d*) ¿Cuál es el significado físico del continuum?

7.135 Cuando dos átomos chocan, una parte de su energía cinética se puede convertir en energía electrónica en uno o ambos átomos. Si la energía cinética promedio es casi igual a la energía para alguna transición electrónica permitida, un número apreciable de átomos puede absorber suficiente energía a través de una colisión no elástica para alcanzar un estado electrónico excitado. *a*) Calcule la energía cinética promedio por átomo en una muestra de un gas a 298 K. *b*) Calcule la diferencia de energía entre los niveles $n = 1$ y $n = 2$ en el hidrógeno. *c*) ¿A qué temperatura es posible excitar un átomo de hidrógeno del nivel $n = 1$ al nivel $n = 2$ mediante una colisión? [La energía cinética promedio de 1 mol de un gas ideal es de $(\frac{3}{2})RT$.]

7.136 Calcule las energías necesarias para desprender un electrón del estado $n = 1$ y del estado $n = 5$ del ion Li^{2+}. ¿Cuál es la longitud de onda (en nm) del fotón emitido en una transición de $n = 5$ a $n = 1$? La constante de Rydberg para iones parecidos al hidrógeno es $(2.18 \times 10^{-18}\ \text{J})Z^2$, donde *Z* es el número atómico.

7.137 De acuerdo con la teoría especial de la relatividad de Einstein, la masa de una partícula en movimiento, $m_{\text{movimiento}}$, se relaciona con su masa en reposo, m_{reposo}, mediante la siguiente ecuación

$$m_{\text{movimiento}} = \frac{m_{\text{reposo}}}{\sqrt{1 - \left(\frac{u}{c}\right)^2}}$$

donde *u* y *c* son las velocidades de la partícula y de la luz, respectivamente. *a*) En los aceleradores de partículas, los protones, los electrones y otras partículas cargadas, muchas veces se aceleran a velocidades cercanas a la de la luz. Calcule la longitud de onda (en nm) de un protón que

se mueve a 50.0% de la rapidez de la luz. La masa de un protón es de 1.673×10^{-27} kg. *b*) Calcule la masa de una pelota de tenis de 6.0×10^{-2} kg que se mueve a 63 m/s. Explique sus resultados.

7.138 La ecuación matemática para estudiar el efecto fotoeléctrico es

$$h\nu = W + \tfrac{1}{2}m_e u^2$$

donde ν es la frecuencia de la luz que brilla sobre el metal, W es la función trabajo y m_e y u son la masa y la rapidez de un electrón expulsado. En un experimento una estudiante encontró que es necesaria una longitud de onda máxima de 351 nm para desprender los electrones de una superficie de zinc metálico. Calcule la rapidez (en m/s) de un electrón expulsado cuando esta estudiante empleó luz con una longitud de onda de 313 nm.

7.139 A principios del siglo XX, algunos científicos pensaron que un núcleo podía contener tanto electrones como protones. Utilice el principio de incertidumbre de Heisenberg para mostrar que un electrón no puede estar confinado en el interior de un núcleo. Repita el cálculo para un protón. Explique sus resultados. Suponga que el radio de un núcleo es de 1.0×10^{-15} m. Las masas de un electrón y de un protón son 9.109×10^{-31} kg y 1.673×10^{-27} kg, respectivamente. (*Sugerencia:* Considere el radio del núcleo como la incertidumbre en la posición.)

7.140 El término radiación de un cuerpo negro se utiliza para describir la dependencia de la energía de la radiación emitida por un objeto con la longitud de onda a cierta temperatura. Planck propuso la teoría cuántica para explicar esta dependencia. En la figura inferior se muestra un diagrama de la energía de la radiación emitida por el Sol contra la longitud de onda. Esta curva es característica de la temperatura en la superficie del Sol. A una temperatura mayor, la curva tiene una forma similar pero el máximo cambiará a una longitud de onda más pequeña. ¿Qué revela esta curva acerca de dos consecuencias de gran trascendencia biológica en la Tierra?

7.141 Todas las moléculas experimentan movimientos vibratorios. El tratamiento mecánico cuántico muestra que la energía vibratoria, E_{vib}, de una molécula diatómica como HCl está dada por

$$E_{vib} = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu$$

donde n es un número cuántico dado por $n = 0, 1, 2, 3...$ y ν es la frecuencia fundamental de la vibración. *a*) Dibuje los primeros tres niveles de energía vibracional para HCl. *b*) Calcule la energía requerida para excitar una molécula de HCl del estado basal al primer nivel de excitación. La frecuencia fundamental de la vibración para HCl es de 8.66×10^{13} s^{-1}. *c*) El hecho de que la energía vibracional más baja en el nivel basal no sea cero, sino igual a $\frac{1}{2}h\nu$ significa que las moléculas vibrarán a todas las temperaturas, al cero absoluto, incluso. Use el principio de incertidumbre de Heisenberg para justificar esta predicción. (*Sugerencia:* Considere una molécula no vibratoria y prediga la incertidumbre en el momento y por tanto, la incertidumbre en la posición.)

7.142 De acuerdo con la ley de Wien, la longitud de onda de máxima intensidad en la radiación de un cuerpo negro, $\lambda_{máx}$, está dada por

$$\lambda_{máx} = \frac{b}{T}$$

donde b es una constante (2.898×10^6 nm · K) y T es la temperatura en kelvins del cuerpo radiante. *a*) Estime la temperatura en la superficie del Sol. *b*) ¿Cómo pueden determinar los astrónomos la temperatura de las estrellas en general? (*Sugerencia:* Vea el problema 7.140.)

7.143 La función de onda para el orbital 2*s* en el átomo de hidrógeno es

$$\psi_{2s} = \frac{1}{\sqrt{2a_0^3}}\left(1 - \frac{\rho}{2}\right)e^{-\rho/2}$$

donde a_0 es el valor del radio de la primera órbita de Bohr, igual a 0.529 nm, ρ es $Z(r/a_0)$ y r es la longitud a partir del núcleo en metros. Calcule la ubicación del nodo de la función de onda 2*s* a partir del núcleo.

Respuestas a los ejercicios de práctica

7.1 8.24 m. **7.2** 3.39×10^3 nm. **7.3** 9.65×10^{-19} J. **7.4** 2.63×10^3 nm. **7.5** 56.6 nm. **7.6** $n = 3$, $\ell = 1$, $m_\ell = -1, 0, 1$. **7.7** 16. **7.8** $(4, 2, -2, +\frac{1}{2})$, $(4, 2, -1, +\frac{1}{2})$, $(4, 2, 0, +\frac{1}{2})$, $(4, 2, 1, +\frac{1}{2})$, $(4, 2, 2, +\frac{1}{2})$, $(4, 2, -2, -\frac{1}{2})$, $(4, 2, -1, -\frac{1}{2})$, $(4, 2, 0, -\frac{1}{2})$, $(4, 2, 1, -\frac{1}{2})$, $(4, 2, 2, -\frac{1}{2})$. **7.9** 32. **7.10** $(1, 0, 0, +\frac{1}{2})$, $(1, 0, 0, -\frac{1}{2})$, $(2, 0, 0, +\frac{1}{2})$, $(2, 0, 0, -\frac{1}{2})$, $(2, 1, -1, -\frac{1}{2})$. Existen otras cinco maneras de escribir los números cuánticos para el último electrón (en el orbital 2*p*). **7.11** [Ne]$3s^2 3p^3$.

MISTERIO DE LA

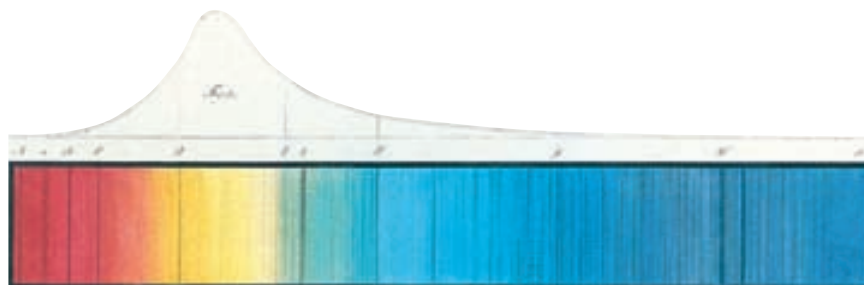
química

Descubrimiento del helio y el surgimiento y caída del coronio

Los científicos saben que nuestro Sol y otras estrellas contienen ciertos elementos, pero, ¿cómo obtienen esa información?

A principios del siglo XIX, el físico alemán Josef Fraunhofer estudió el espectro de emisión del Sol y advirtió ciertas líneas oscuras a longitudes de onda específicas. La aparición de esas líneas las podemos interpretar suponiendo que originalmente se emitió una banda continua de color y que, conforme la luz emitida se alejaba del Sol, una parte de la radiación, que concuerda con dichas longitudes de onda, se absorbía por los átomos en el espacio. En consecuencia, esas líneas oscuras son líneas de absorción. Para los átomos, la emisión y la absorción de la luz ocurren a las mismas longitudes de onda. Al hacer coincidir las líneas de absorción del espectro de emisión de una estrella con el espectro de emisión de elementos conocidos en el laboratorio, los científicos han podido deducir los tipos de elementos que se encuentran en la estrella.

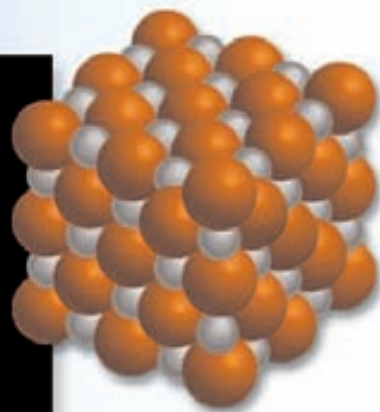
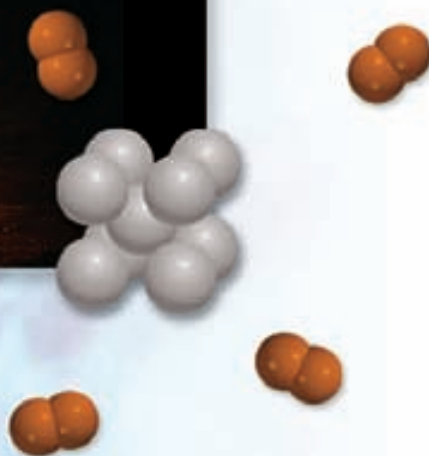
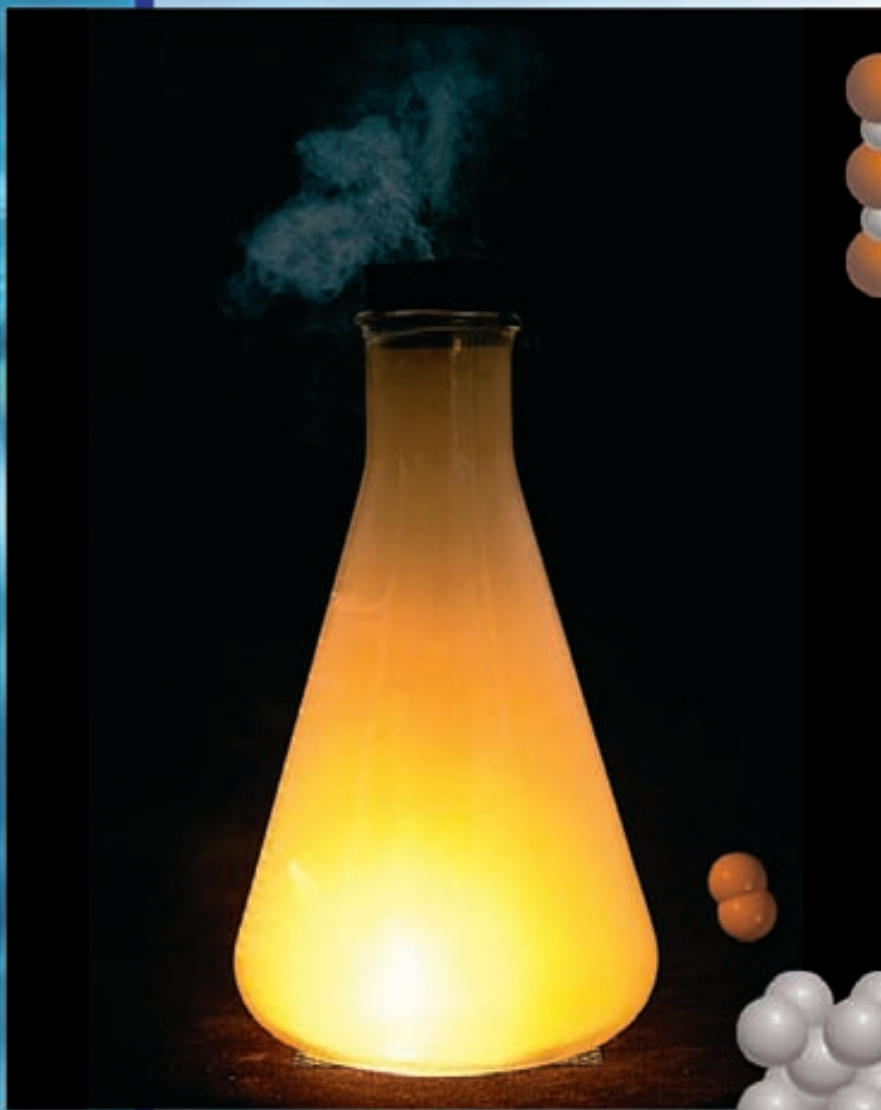
Otra forma de estudiar el sol espectroscópicamente es durante su eclipse. En 1868, el físico francés Pierre Janssen observó una línea amarilla brillante (vea la figura 7.8) en el espectro de emisión de la corona solar durante la totalidad del eclipse. (La corona es el anillo blanco aperlado de luz visible alrededor del Sol durante un eclipse total.) Esta línea no coincidía con las líneas de emisión de elementos conocidos, pero sí con una de las líneas oscuras del espectro esquematizado por Fraunhofer. El nombre de helio (proveniente de Helios, el dios del Sol en la mitología griega) fue dado al elemento responsable de la línea de emisión. Veintisiete años más tarde, el químico inglés William Ramsay descubrió helio en la Tierra en un mineral de uranio. En la Tierra, la única fuente de helio se puede conseguir mediante un proceso de descomposición radiactiva: las partículas α emitidas durante la descomposición nuclear se convierten finalmente en átomos de helio.

Dibujo original de Fraunhofer, en 1814, que muestra las líneas oscuras de absorción en el espectro de emisión del Sol. La parte superior del diagrama muestra la brillantez general del Sol en diferentes colores.

La búsqueda de nuevos elementos del Sol no terminó con el helio. En la época de las investigaciones de Janssen, los científicos también detectaron una brillante línea verde en el espectro de la corona. No sabían la identidad del elemento que daba origen a la línea, así que lo denominaron coronio, debido a que sólo se encontraba en la corona. Durante los años siguientes, se encontraron más líneas de emisión de la corona. El problema del coronio demostró que era mucho más difícil de resolver que el caso del helio ya que no se habían encontrado coincidencias con las líneas de emisión de elementos conocidos. No fue sino hasta finales de la década de 1930 que el físico sueco Bengt Edlén identificó que esas líneas provenían de átomos de hierro, calcio y níquel parcialmente ionizados. A temperaturas muy altas (más de un millón de grados Celsius) muchos átomos se ionizan al perder uno o más electrones. Por tanto, las líneas de emisión misteriosas provenían de los iones resultantes de los metales y no de un nuevo elemento. Así, después de unos 70 años, finalmente el problema del coronio se resolvió. Después de todo, ¡no existe ningún elemento llamado coronio!

Durante el eclipse total de Sol, que dura sólo unos pocos segundos, la corona se vuelve visible.

Indicios químicos

1. Diseñe un sistema de dos niveles de energía (E_1 y E_2) para ilustrar los procesos de absorción y de emisión.
2. Explique por qué el espectro solar muestra sólo líneas de absorción (las líneas oscuras), mientras que el espectro de la corona muestra sólo líneas de emisión.
3. ¿Por qué es difícil detectar el helio en la Tierra?
4. ¿Cómo pueden determinar los científicos las abundancias de elementos en las estrellas?
5. Una vez que se conoce la identidad de un ion de un elemento que da origen a una línea de emisión coronal, explique en términos cualitativos cómo se puede calcular la temperatura de la corona.

Relaciones periódicas entre los elementos

En la tabla periódica se coloca a los metales más reactivos en el grupo 1A y a los no metales más reactivos en el grupo 7A. Cuando estos elementos se mezclan, predecimos que se llevará a cabo una reacción vigorosa, como se demuestra en la formación del cloruro de sodio a partir del sodio y del cloro. Los modelos muestran Na metálico, moléculas de Cl_2 y NaCl.

8

Sumario

Avance del capítulo

- Empezaremos este capítulo con el desarrollo de la tabla periódica y las contribuciones que realizaron los científicos del siglo XIX, en particular Mendeleev. (8.1)
- Observaremos que la configuración electrónica es la forma lógica de ordenar la tabla periódica, y explicaremos algunas de sus primeras anomalías. También aprenderemos las reglas para describir las configuraciones electrónicas de los cationes y los aniones. (8.2)
- Después, examinaremos las tendencias periódicas en las propiedades físicas, como el tamaño de los átomos y los iones en términos de la carga nuclear efectiva. (8.3)
- Continuaremos el estudio de las tendencias periódicas mediante el examen de las propiedades químicas, como la energía de ionización y la afinidad electrónica. (8.4 y 8.5)
- Por último, aplicaremos el conocimiento adquirido en el capítulo para estudiar de manera sistemática las propiedades de los elementos representativos como grupos individuales y también a lo largo de un periodo determinado. (8.6)

Muchas de las propiedades químicas de los elementos se explican en términos de su configuración electrónica. Debido a que los electrones llenan los orbitales atómicos de manera muy ordenada, no es sorprendente que los elementos con configuraciones electrónicas semejantes, como sodio y potasio, se comporten en muchos aspectos de manera similar y que, en general, las propiedades de los elementos muestren tendencias observables. Los químicos del siglo XIX descubrieron tendencias periódicas en las propiedades físicas y químicas de los elementos mucho antes de que la teoría cuántica apareciera en escena. A pesar de que estos químicos desconocían la existencia de electrones y protones, sus esfuerzos para sistematizar la química de los elementos resultaron notablemente acertados. Sus principales fuentes de información fueron las masas atómicas de los elementos y otras propiedades físicas y químicas conocidas.

8.1 Desarrollo de la tabla periódica

En el siglo XIX, cuando los químicos sólo tenían una vaga idea respecto de los átomos y las moléculas, y sin saber aún de la existencia de los electrones y protones, desarrollaron una tabla periódica utilizando su conocimiento de las masas atómicas. Ya se habían hecho mediciones exactas de la masa atómica de muchos elementos. Ordenar los elementos de acuerdo con sus masas atómicas en una tabla periódica parecía una idea lógica para los químicos de aquella época, quienes pensaban que el comportamiento químico debería estar relacionado, de alguna manera, con las masas atómicas.

En 1864, el químico inglés John Newlands[1] observó que cuando los elementos se ordenaban según sus masas atómicas, cada octavo elemento mostraba propiedades semejantes. Newlands se refirió a esta peculiar relación como la *ley de las octavas*. Sin embargo, tal "ley" resultó inadecuada para elementos de mayor masa que el calcio, por lo cual el trabajo de Newlands fue rechazado por la comunidad científica.

En 1869, el químico ruso Dmitri Mendeleev[2] y el químico alemán Lothar Meyer[3] propusieron de manera independiente una disposición en tablas mucho más amplia para los elementos, basada en la repetición periódica y regular de sus propiedades. El sistema de clasificación de Mendeleev superó sobremanera al de Newlands, en particular en dos aspectos. Primero, agrupó los elementos en forma más exacta, de acuerdo con sus propiedades, y segundo, porque hizo viable la predicción de las propiedades de varios elementos que aún no se descubrían. Por ejemplo, Mendeleev planteó la existencia de un elemento desconocido que llamó eka-aluminio y predijo algunas de sus propiedades (*eka* es una palabra en sánscrito que significa "primero"; así, el eka-aluminio sería el primer elemento bajo el aluminio en el mismo grupo). Cuando se descubrió el galio cuatro años más tarde, notó que sus propiedades coincidían significativamente con las propiedades que pronosticó para el eka-aluminio:

El galio se funde en la mano de una persona (la temperatura corporal es de aproximadamente 37°C).

	Eka-aluminio (Ea)	Galio (Ga)
Masa atómica	68 uma	69.9 uma
Punto de fusión	Bajo	29.78°C
Densidad	5.9 g/cm^3	5.94 g/cm^3
Fórmula del óxido	Ea_2O_3	Ga_2O_3

En el apéndice 1 se explican los nombres y los símbolos de los elementos.

La tabla periódica de Mendeleev incluyó los 66 elementos que se conocían hasta entonces. En 1900 ya se habían incorporado en la lista alrededor de 30 elementos más, con lo que se completaron algunos de los espacios vacíos. En la figura 8.1 se muestra una tabla cronológica del descubrimiento de los elementos.

A pesar de que esta tabla periódica tuvo gran éxito, sus primeras versiones mostraron algunas incongruencias. Por ejemplo, la masa atómica del argón (39.95 uma) es mayor que la del potasio (39.10 uma). Si los elementos se hubieran ordenado sólo de acuerdo con su masa atómica creciente, el argón debería aparecer en la posición que ocupa el potasio en la tabla periódica actual (vea la parte interna de la cubierta del libro). Pero ningún químico colocaría el argón, un gas inerte, en el mismo grupo que el litio y el sodio, dos metales muy reactivos. Dichas discrepancias sugirieron que otra propiedad diferente a la masa atómica debería ser la base de la periodicidad observada. Resultó que dicha propiedad se relaciona con el número atómico, concepto desconocido para Mendeleev y sus contemporáneos.

[1] John Alexander Reina Newlands (1838-1898). Químico inglés. El trabajo de Newlands constituyó un paso más en el camino correcto para la clasificación de los elementos. Por desgracia, debido a sus limitaciones, fue blanco de muchas críticas, e incluso ridiculizado. En una reunión se le preguntó si alguna vez había tratado de examinar los elementos en orden alfabético. Sin embargo, en 1887, Newlands fue honrado por la Real Sociedad de Londres por sus contribuciones.

[2] Dmitri Ivanovich Mendeleev (1836-1907). Químico ruso. Su trabajo acerca de la clasificación periódica de los elementos es considerado por muchos como el logro más importante en la química del siglo XIX.

[3] Julius Lothar Meyer (1830-1895). Químico alemán. Además de su contribución a la tabla periódica, Meyer también descubrió la afinidad química de la hemoglobina por el oxígeno.

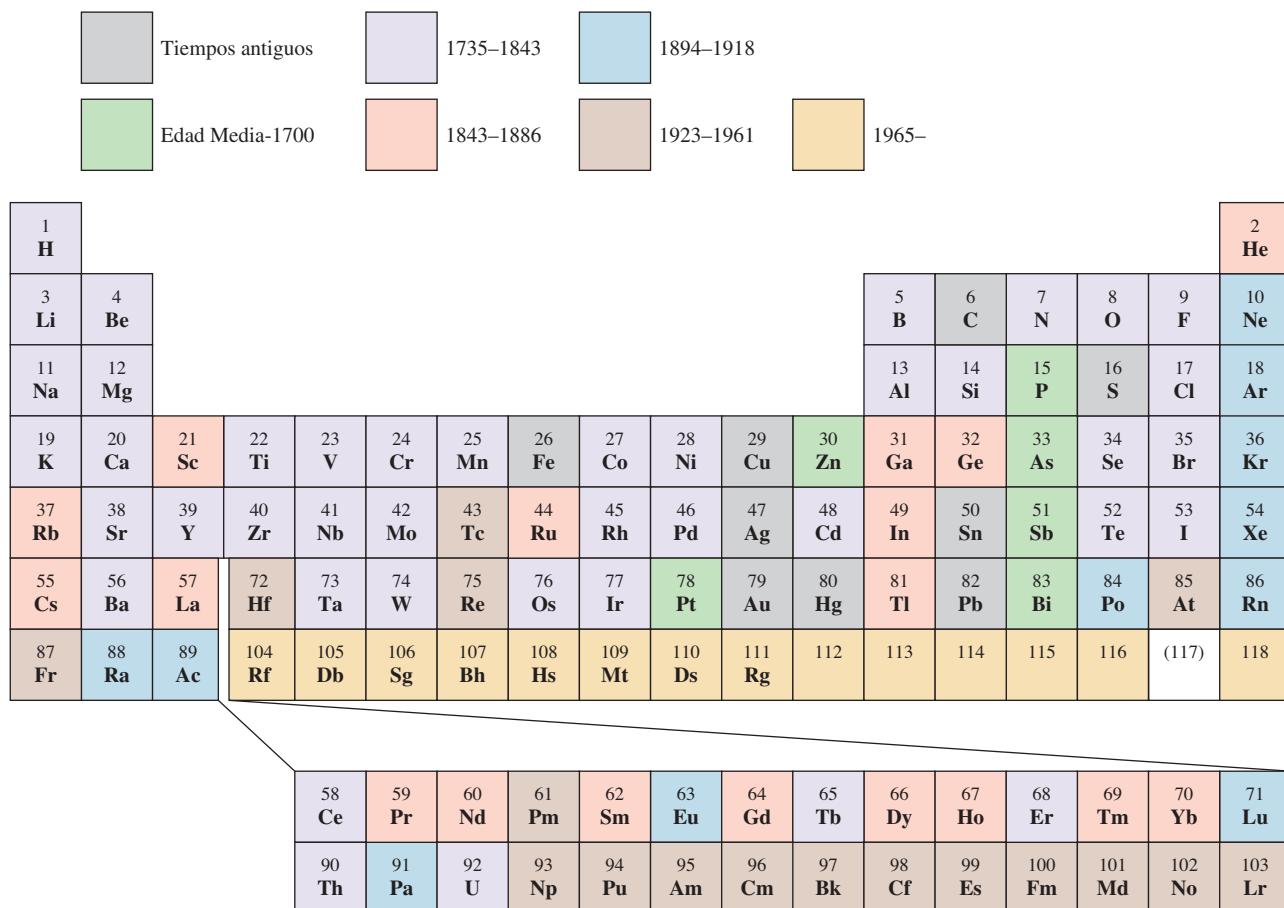



Figura 8.1 Tabla cronológica del descubrimiento de los elementos. Hasta la fecha se han identificado 117 elementos.

Al utilizar los datos experimentales de dispersión de partículas α (vea la sección 2.2), Rutherford calculó el número de cargas positivas que había en el núcleo de algunos elementos, pero la importancia de esos números se comprendió unos años más tarde. En 1913, el joven físico inglés, Henry Moseley,[4] descubrió una correlación entre lo que él llamó *número atómico* y la frecuencia de los rayos X que se generaban al bombardear un elemento con electrones de alta energía. Moseley observó que la frecuencia de los rayos X emitidos por los elementos se podía correlacionar con la ecuación

$$\sqrt{v} = a(Z - b) \tag{8.1}$$

donde v es la frecuencia de los rayos X emitidos y a y b son constantes para todos los elementos. Así, a partir de la raíz cuadrada de la frecuencia medida de los rayos X emitidos, es posible determinar el número atómico de un elemento.

Con muy pocas excepciones, Moseley encontró que el número atómico aumenta en el mismo orden que la masa atómica. Por ejemplo, el calcio es el vigésimo elemento en orden de masa atómica creciente y tiene un número atómico de 20. Ahora cobraban sentido las discrepancias que habían desconcertado a los antiguos científicos. El número atómico del argón es 18, y el del potasio, 19, por lo que este último debe colocarse después del argón en la tabla periódica.

[4] Henry Gwyn-Jeffreys Moseley (1887-1915). Físico inglés. Moseley descubrió la relación entre el espectro de rayos X y el número atómico. Lugarteniente de los Ingenieros Reales, murió en combate a la edad de 28 años durante la campaña británica en Gallipoli, Turquía.

Por lo general, una tabla periódica moderna indica el número atómico junto al símbolo del elemento. Como ya se sabe, el número atómico también señala el número de electrones en los átomos de un elemento. La configuración electrónica de los elementos ayuda a explicar la repetición de las propiedades físicas y químicas. La importancia y la utilidad de la tabla periódica radican en el hecho de que mediante el conocimiento de las propiedades y las tendencias generales dentro de un grupo o periodo, se predicen, con bastante exactitud, las propiedades de cualquier elemento, aun cuando sea un elemento poco conocido.

8.2 Clasificación periódica de los elementos

En la figura 8.2 se muestra la tabla periódica junto con la configuración electrónica en estado fundamental de los electrones externos de los elementos. (Las configuraciones electrónicas de los elementos también se encuentran en la tabla 7.3.) Empezando con el hidrógeno, observamos que los subniveles se llenan en el orden que se aprecia en la figura 7.24. De acuerdo con el tipo de subnivel que se ha llenado, los elementos se dividen en categorías: los elementos representativos, los gases nobles, los elementos de transición (o metales de transición), los lantánidos y los actínidos. Los ***elementos representativos*** (llamados también *elementos del grupo principal*) son los *elementos de los grupos 1A a 7A, todos los cuales tienen incompletos los subniveles s o p del máximo número cuántico principal*. Con excepción del helio, los *gases nobles* (los elementos del grupo 8A) tienen el subnivel *p* completamente lleno. (Las configuraciones electrónicas son $1s^2$ para el helio y ns^2np^6 para el resto de los gases nobles, donde *n* es el número cuántico principal del nivel más alto.)

Los metales de transición son los elementos de los grupos 1B y 3B hasta 8B, los cuales tienen incompleto el subnivel *d*, o forman fácilmente cationes con el subnivel *d* incompleto.

	1 1A	2 2A	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B	9 8B	10 8B	11 1B	12 2B	13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
1	1 **H** $1s^1$																	2 **He** $1s^2$
2	3 **Li** $2s^1$	4 **Be** $2s^2$											5 **B** $2s^22p^1$	6 **C** $2s^22p^2$	7 **N** $2s^22p^3$	8 **O** $2s^22p^4$	9 **F** $2s^22p^5$	10 **Ne** $2s^22p^6$
3	11 **Na** $3s^1$	12 **Mg** $3s^2$											13 **Al** $3s^23p^1$	14 **Si** $3s^23p^2$	15 **P** $3s^23p^3$	16 **S** $3s^23p^4$	17 **Cl** $3s^23p^5$	18 **Ar** $3s^23p^6$
4	19 **K** $4s^1$	20 **Ca** $4s^2$	21 **Sc** $4s^23d^1$	22 **Ti** $4s^23d^2$	23 **V** $4s^23d^3$	24 **Cr** $4s^13d^5$	25 **Mn** $4s^23d^5$	26 **Fe** $4s^23d^6$	27 **Co** $4s^23d^7$	28 **Ni** $4s^23d^8$	29 **Cu** $4s^13d^{10}$	30 **Zn** $4s^23d^{10}$	31 **Ga** $4s^24p^1$	32 **Ge** $4s^24p^2$	33 **As** $4s^24p^3$	34 **Se** $4s^24p^4$	35 **Br** $4s^24p^5$	36 **Kr** $4s^24p^6$
5	37 **Rb** $5s^1$	38 **Sr** $5s^2$	39 **Y** $5s^24d^1$	40 **Zr** $5s^24d^2$	41 **Nb** $5s^14d^4$	42 **Mo** $5s^14d^5$	43 **Tc** $5s^24d^5$	44 **Ru** $5s^14d^7$	45 **Rh** $5s^14d^8$	46 **Pd** $4d^{10}$	47 **Ag** $5s^14d^{10}$	48 **Cd** $5s^24d^{10}$	49 **In** $5s^25p^1$	50 **Sn** $5s^25p^2$	51 **Sb** $5s^25p^3$	52 **Te** $5s^25p^4$	53 **I** $5s^25p^5$	54 **Xe** $5s^25p^6$
6	55 **Cs** $6s^1$	56 **Ba** $6s^2$	57 **La** $6s^25d^1$	72 **Hf** $6s^25d^2$	73 **Ta** $6s^25d^3$	74 **W** $6s^25d^4$	75 **Re** $6s^25d^5$	76 **Os** $6s^25d^6$	77 **Ir** $6s^25d^7$	78 **Pt** $6s^15d^9$	79 **Au** $6s^15d^{10}$	80 **Hg** $6s^25d^{10}$	81 **Tl** $6s^26p^1$	82 **Pb** $6s^26p^2$	83 **Bi** $6s^26p^3$	84 **Po** $6s^26p^4$	85 **At** $6s^26p^5$	86 **Rn** $6s^26p^6$
7	87 **Fr** $7s^1$	88 **Ra** $7s^2$	89 **Ac** $7s^26d^1$	104 **Rf** $7s^26d^2$	105 **Db** $7s^26d^3$	106 **Sg** $7s^26d^4$	107 **Bh** $7s^26d^5$	108 **Hs** $7s^26d^6$	109 **Mt** $7s^26d^7$	110 **Ds** $7s^26d^8$	111 **Rg** $7s^26d^9$	112 $7s^26d^{10}$	113 $7s^27p^1$	114 $7s^27p^2$	115 $7s^27p^3$	116 $7s^27p^4$	(117)	118 $7s^27p^6$

58 **Ce** $6s^24f^15d^1$	59 **Pr** $6s^24f^3$	60 **Nd** $6s^24f^4$	61 **Pm** $6s^24f^5$	62 **Sm** $6s^24f^6$	63 **Eu** $6s^24f^7$	64 **Gd** $6s^24f^75d^1$	65 **Tb** $6s^24f^9$	66 **Dy** $6s^24f^{10}$	67 **Ho** $6s^24f^{11}$	68 **Er** $6s^24f^{12}$	69 **Tm** $6s^24f^{13}$	70 **Yb** $6s^24f^{14}$	71 **Lu** $6s^24f^{14}5d^1$
90 **Th** $7s^26d^2$	91 **Pa** $7s^25f^26d^1$	92 **U** $7s^25f^36d^1$	93 **Np** $7s^25f^46d^1$	94 **Pu** $7s^25f^6$	95 **Am** $7s^25f^7$	96 **Cm** $7s^25f^76d^1$	97 **Bk** $7s^25f^9$	98 **Cf** $7s^25f^{10}$	99 **Es** $7s^25f^{11}$	100 **Fm** $7s^25f^{12}$	101 **Md** $7s^25f^{13}$	102 **No** $7s^25f^{14}$	103 **Lr** $7s^25f^{14}6d^1$

Figura 8.2 Configuraciones electrónicas de los elementos en estado fundamental. Para simplificar, sólo se muestran las configuraciones de los electrones externos.

(Algunas veces se hace referencia a estos metales como los elementos de transición del bloque *d*.) La numeración no secuencial de los metales de transición en la tabla periódica (es decir, 3B–8B, seguida por 1B–2B) obedece a la correspondencia que existe entre la configuración electrónica externa de estos elementos con la de los elementos representativos. Por ejemplo, tanto el escandio como el galio tienen tres electrones externos. Sin embargo, como se encuentran en diferentes tipos de orbitales atómicos, se colocan en distintos grupos (3A y 3B). Los metales hierro (Fe), cobalto (Co) y níquel (Ni) no cumplen con esta clasificación y los tres se colocan en el grupo 8B. Los elementos del grupo 2B, Zn, Cd y Hg, no son elementos representativos ni metales de transición. Este grupo de metales no tiene un nombre especial. Cabe hacer notar que la designación de grupos A y B no es universal. En Europa se utiliza B para los elementos representativos y A para los metales de transición, que es justamente lo opuesto al convenio de Estados Unidos. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés) recomienda numerar las columnas de manera secuencial con números arábigos, desde 1 hasta 18 (vea la figura 8.2). Esta propuesta ha generado grandes controversias en la comunidad química internacional y se están analizando tanto las ventajas como los inconvenientes que presenta. En este texto utilizaremos el convenio de Estados Unidos.

Los lantánidos y los actínidos algunas veces se denominan elementos de transición del bloque *f* porque su subnivel *f* está incompleto. En la figura 8.3 se muestran los grupos de los elementos aquí estudiados.

La reactividad química de los elementos está determinada en gran parte por sus ***electrones de valencia***, que son los *electrones que ocupan el nivel de energía externo*. Para los elementos representativos, los electrones de valencia son los que ocupan el más alto nivel de energía *n*. *Todos los electrones que no son de valencia en un átomo* reciben el nombre de ***electrones internos***. Al observar una vez más las configuraciones electrónicas de los elementos

Para los elementos representativos, los electrones de valencia son simplemente aquellos electrones en el nivel *n* de la energía principal más alta.

Figura 8.3 Clasificación de los elementos. Observe que los elementos del grupo 2B muchas veces se clasifican como metales de transición a pesar de no presentar las características de dichos metales.

TABLA 8.1
Configuraciones electrónicas de los grupos 1A y 2A

Grupo 1A		Grupo 2A	
Li	$[He]2s^1$	Be	$[He]2s^2$
Na	$[Ne]3s^1$	Mg	$[Ne]3s^2$
K	$[Ar]4s^1$	Ca	$[Ar]4s^2$
Rb	$[Kr]5s^1$	Sr	$[Kr]5s^2$
Cs	$[Xe]6s^1$	Ba	$[Xe]6s^2$
Fr	$[Rn]7s^1$	Ra	$[Rn]7s^2$

representativos, surge un patrón claro: todos los elementos en un grupo determinado tienen el mismo número y tipo de electrones de valencia. La similitud de configuraciones electrónicas de valencia es lo que hace que los elementos en un mismo grupo tengan un comportamiento químico parecido. Por tanto, todos los metales alcalinos (los elementos del grupo 1A), por ejemplo, tienen la configuración electrónica de valencia ns^1 (tabla 8.1) y tienden a perder un electrón para formar los cationes monopositivos. De manera similar, todos los metales alcalinotérreos (los elementos del grupo 2A) tienen una configuración electrónica de valencia ns^2, y todos tienden a perder dos electrones para formar los cationes dipositivos. Sin embargo, debemos tener cuidado al predecir las propiedades de los elementos con base únicamente en su "pertenencia a un grupo". Por ejemplo, todos los elementos del grupo 4A tienen las mismas configuraciones electrónicas de valencia ns^2np^2, pero hay una variación notable en las propiedades químicas entre los elementos: el carbono es un no metal, el silicio y el germanio son metaloides y el estaño y el plomo son metales.

Como grupo, los gases nobles se comportan de manera muy similar. El helio y el neón son químicamente inertes, y hay algunos ejemplos de compuestos formados por los otros gases nobles. Esta carencia de reactividad química se debe a sus subniveles *ns* y *np* completamente llenos, una condición que suele correlacionarse con una gran estabilidad. Aunque la configuración electrónica de valencia de los metales de transición no siempre es la misma dentro de un grupo y no hay un patrón regular en el cambio de la configuración electrónica de un metal al siguiente en el mismo periodo, todos los metales de transición comparten muchas características que los distinguen de los demás elementos. La razón es que todos estos metales tienen un subnivel *d* incompleto. De igual manera, los elementos lantánidos (y los actínidos) se parecen entre sí, pues tienen subniveles *f* sin completar.

EJEMPLO 8.1

Un átomo de cierto elemento tiene 15 electrones. Sin consultar la tabla periódica, responda las siguientes preguntas: *a*) ¿Cuál es la configuración electrónica del elemento en estado fundamental? *b*) ¿Cómo debe clasificarse el elemento? *c*) ¿Los átomos de este elemento son diamagnéticos o paramagnéticos?

Estrategia *a*) Procedemos con base en el principio de construcción progresiva que se analizó en la sección 7.9, y escribimos la configuración electrónica con el número cuántico principal $n = 1$ y se continúa así hasta que todos los electrones se han acomodado. *b*) ¿Cuál es la configuración electrónica característica de los elementos representativos?; ¿de los elementos de transición?; ¿de los gases nobles? *c*) Examine el esquema de apareamiento de los electrones en el nivel externo. ¿Qué determina que un elemento sea diamagnético o paramagnético?

Solución *a*) Sabemos que para $n = 1$ tenemos un orbital 1*s* (2 electrones); para $n = 2$ tenemos un orbital 2*s* (2 electrones) y tres orbitales 2*p* (6 electrones); para $n = 3$ se cuenta con un orbital 3*s* (2 electrones). El número de electrones restantes es de $15 - 12 = 3$ y estos tres electrones se colocan en los orbitales 3*p*. La configuración electrónica es $1s^22s^22p^63s^23p^3$.

b) Debido a que el subnivel 3*p* no está completamente lleno, es un elemento representativo. Con base en la información proporcionada, es difícil precisar si se trata de un metal, un no metal o un metaloide.

c) De acuerdo con la regla de Hund, los tres electrones de los orbitales 3*p* tienen espines paralelos (3 electrones desapareados). Como consecuencia, los átomos de este elemento son paramagnéticos.

Verificación Note que para *b*) un metal de transición posee un subnivel *d* que no está lleno por completo y que un gas noble tiene un nivel externo totalmente lleno. Para *c*), recuerde que si los átomos de un elemento contienen un número non de electrones, el elemento debe ser paramagnético.

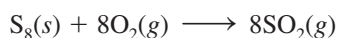
Problema similar: 8.20.

Ejercicio de práctica Un átomo neutro de cierto elemento tiene 20 electrones. *a*) Escriba la configuración electrónica del elemento en estado fundamental, *b*) clasifique el elemento y *c*) determine si el elemento es diamagnético o paramagnético.

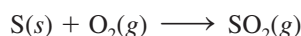
Representación de los elementos libres en las ecuaciones químicas

Una vez que se han clasificado los elementos de acuerdo con su configuración electrónica en estado fundamental, podemos estudiar la forma en que los químicos representan los metales, metaloides y no metales que aparecen como elementos libres en las ecuaciones químicas. Debido a que los metales no existen en unidades moleculares discretas, siempre se utilizan sus fórmulas empíricas en las ecuaciones químicas. Las fórmulas empíricas son los símbolos que representan a los elementos. Por ejemplo, la fórmula empírica del hierro es Fe, la misma que el símbolo del elemento.

Para los no metales no hay una regla única. Por ejemplo, el carbono existe como una red tridimensional de átomos, por lo que utilizamos su fórmula empírica (C) para representar el carbono elemental en las ecuaciones químicas. El hidrógeno, el nitrógeno, el oxígeno y los halógenos existen como moléculas diatómicas, por lo que utilizamos su fórmula molecular (H_2, N_2, O_2, F_2, Cl_2, Br_2, I_2) en las ecuaciones. La forma estable del fósforo es la molecular (P_4), por lo que utilizamos P_4. Con frecuencia, los químicos utilizan la fórmula empírica del azufre (S) en las ecuaciones químicas, en vez de S_8, que es la forma estable. Así, en vez de escribir la ecuación para la combustión del azufre como

$$S_8(s) + 8O_2(g) \longrightarrow 8SO_2(g)$$

por lo general escribimos

$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$$

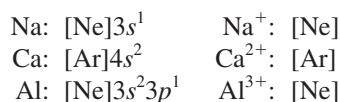
Observe que estas dos ecuaciones para la combustión del azufre tienen una estequiometría idéntica. Su similitud no debe causar sorpresa, debido a que ambas ecuaciones describen el mismo sistema químico. En ambos casos, un número de átomos de azufre reacciona con el doble de átomos de oxígeno.

Todos los gases nobles son especies monoatómicas, por lo que utilizamos sus símbolos: He, Ne, Ar, Kr, Xe y Rn. Los metaloides, lo mismo que los metales, tienen redes complejas tridimensionales y se representan, también, con sus fórmulas empíricas, es decir, con sus símbolos: B, Si, Ge, y así sucesivamente.

Configuración electrónica de cationes y aniones

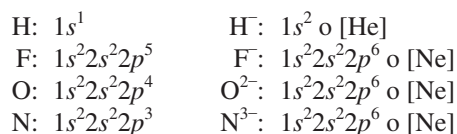
Dado que muchos compuestos iónicos están formados por aniones y cationes monoatómicos, resulta útil saber cómo se escriben las configuraciones electrónicas de estas especies iónicas. Al igual que para las especies neutras, utilizamos el principio de exclusión de Pauli y la regla de Hund para escribir la configuración electrónica de cationes y aniones en estado fundamental. Para su análisis, agruparemos los iones en dos categorías.

Iones derivados de los elementos representativos

Los iones formados a partir de los átomos de casi todos los elementos representativos tienen la configuración electrónica externa de un gas noble, ns^2np^6. En la formación de un catión a partir de un átomo neutro de un elemento representativo, se pierden uno o más electrones del nivel n más alto ocupado. A continuación se encuentran las configuraciones electrónicas de algunos átomos y de sus cationes correspondientes:

$$\begin{array}{llll} \text{Na:} & [\text{Ne}]3s^1 & \text{Na}^+: & [\text{Ne}] \\ \text{Ca:} & [\text{Ar}]4s^2 & \text{Ca}^{2+}: & [\text{Ar}] \\ \text{Al:} & [\text{Ne}]3s^23p^1 & \text{Al}^{3+}: & [\text{Ne}] \end{array}$$

Observe que cada ion tiene la configuración estable de un gas noble.

En la formación de un anión se agregan uno o más electrones al nivel n más alto, que está parcialmente lleno. Considere los ejemplos siguientes:

$$\begin{array}{llll} \text{H:} & 1s^1 & \text{H}^-: & 1s^2 \text{ o [He]} \\ \text{F:} & 1s^22s^22p^5 & \text{F}^-: & 1s^22s^22p^6 \text{ o [Ne]} \\ \text{O:} & 1s^22s^22p^4 & \text{O}^{2-}: & 1s^22s^22p^6 \text{ o [Ne]} \\ \text{N:} & 1s^22s^22p^3 & \text{N}^{3-}: & 1s^22s^22p^6 \text{ o [Ne]} \end{array}$$

Todos estos aniones también tienen la configuración estable de un gas noble. Observe que F^-, Na^+ y Ne (lo mismo que Al^{3+}, O^{2-} y N^{3-}) cuentan con la misma configuración electrónica. Se dice que son ***isoelectrónicos*** porque *tienen igual número de electrones y, por tanto, la misma configuración electrónica en estado fundamental*. Así, H^- y He también son isoelectrónicos.

Cationes derivados de los metales de transición

Tenga presente que el orden de llenado de electrones no determina o predice el orden de desprendimiento de los electrones en los metales de transición. Para estos metales, los electrones *ns* son los que se pierden antes de los electrones $(n - 1)d$.

En la sección 7.9 estudiamos que en los metales de la primera serie de transición (desde Sc hasta Cu), el orbital 4*s* siempre se llena antes que los orbitales 3*d*. Considere el manganeso, cuya configuración electrónica es $[Ar]4s^23d^5$. Cuando se forma el ion Mn^{2+}, esperaríamos que los dos electrones a ser removidos salieran de los orbitales 3*d* para formar $[Ar]4s^23d^3$. De hecho, ¡la configuración electrónica del Mn^{2+} es $[Ar]3d^5$! La razón es que las interacciones electrón-electrón y electrón-núcleo en un átomo neutro pueden ser muy diferentes de las que se presentan en su ion. Así, mientras que el orbital 4*s* siempre se llena antes que los orbitales 3*d* en el Mn, los electrones se pierden primero del orbital 4*s* para formar Mn^{2+} debido a que los orbitales 3*d* son más estables que el orbital 4*s* en los iones de los metales de transición. Por tanto, cuando se forma un catión de un átomo de un metal de transición, los electrones que siempre se pierden primero son los del orbital *ns* y después los de los orbitales $(n - 1)d$.

Recuerde siempre que en la mayoría de los metales de transición se forma más de un catión y que frecuentemente dichos cationes no son isoelectrónicos con los gases nobles que los preceden.

8.3 Variaciones periódicas de las propiedades físicas

Como hemos visto, la configuración electrónica de los elementos señala una variación periódica al aumentar el número atómico. Como consecuencia, los elementos también presentan variaciones periódicas en sus propiedades físicas y en su comportamiento químico. En esta sección y en las dos siguientes examinaremos algunas propiedades físicas que influyen en el comportamiento químico de los elementos que están en el mismo grupo o periodo. Primero, analizaremos el concepto de carga nuclear efectiva, que está directamente relacionado con muchas propiedades atómicas.

Carga nuclear efectiva

Para los elementos representativos, la carga nuclear efectiva aumenta de izquierda a derecha a lo largo de un periodo y de arriba hacia abajo en un grupo.

En el capítulo 7 analizamos el efecto pantalla que los electrones cercanos al núcleo ejercen sobre los electrones externos en los átomos polielectrónicos. La presencia de otros electrones en un átomo reduce la atracción electrostática entre un determinado electrón y los protones cargados positivamente en el núcleo. La ***carga nuclear efectiva*** **(Z_{efect})** es *la carga nuclear detectada por un electrón cuando se toman en cuenta tanto la carga nuclear real (Z) como los efectos repulsivos (pantalla) de los demás electrones.* En general, Z_{efect} está dada por

$$Z_{efect} = Z - \sigma \quad (8.2)$$

donde σ (sigma) es la *constante de apantallamiento*. La constante de apantallamiento es mayor que cero pero menor que Z.

Una forma de ilustrar cómo los electrones sirven de pantalla a los electrones del orbital próximo siguiente es considerar las cantidades de energía requeridas para extraer dos electrones del átomo de helio. Los experimentos muestran que se necesitan 3.94×10^{-18} J para extraer el primer electrón y 8.72×10^{-18} J para extraer el segundo. No hay apantallamiento una vez que se extrae el electrón, así que el segundo electrón cae bajo todo el efecto de la carga nuclear +2.

Debido a que los electrones internos en promedio están más cerca del núcleo que los electrones de valencia, los electrones internos apantallan a los electrones de valencia mucho más de lo que los electrones de valencia se apantallan entre sí. Considere los elementos del segundo periodo de Li a Ne. De izquierda a derecha, vemos que el número de electrones internos ($1s^2$) permanece constante mientras la carga nuclear aumenta. Sin embargo, debido a que el electrón añadido es un electrón de valencia y éstos no se apantallan bien entre sí, el efecto neto de moverse a lo largo del periodo es ir encontrando una mayor carga nuclear efectiva ejercida sobre los electrones de valencia, como se muestra a continuación.

En la figura 7.27 se muestran diagramas de probabilidad radial de los orbitales 1*s* y 2*s*.

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Z	3	4	5	6	7	8	9	10
Z_{efect}	1.28	1.91	2.42	3.14	3.83	4.45	5.10	5.76

La carga nuclear efectiva también aumenta conforme descendemos por un grupo periódico en particular. Sin embargo, como los electrones de valencia se agregan a orbitales cada vez más grandes a medida que n aumenta, la atracción electrostática entre el núcleo y los electrones de valencia en realidad disminuye.

Radio atómico

Numerosas propiedades físicas, incluidas la densidad y los puntos de fusión y ebullición, se relacionan con el tamaño de los átomos, aunque es algo difícil definir su dimensión. Como vimos en el capítulo 7, la densidad electrónica de un átomo se extiende mucho más allá del núcleo, pero por lo general pensamos en el tamaño atómico como el volumen que contiene cerca de 90% de la densidad electrónica total alrededor del núcleo. Cuando debemos ser más específicos, definimos el tamaño de un átomo en términos de su ***radio atómico***, que es *la mitad de la longitud entre los núcleos de dos átomos metálicos adyacentes o de una molécula diatómica*.

Para los átomos que están unidos entre sí formando una red tridimensional, el radio atómico es simplemente la mitad de la longitud entre los núcleos de dos átomos vecinos [figura 8.4*a*)]. Para elementos que existen como moléculas diatómicas sencillas, el radio atómico es la mitad de la longitud entre los núcleos de los dos átomos de una molécula en particular [figura 8.4*b*)].

La figura 8.5 muestra el radio atómico de muchos elementos de acuerdo con sus posiciones en la tabla periódica, y la figura 8.6 presenta los radios atómicos de estos elementos en relación con sus números atómicos. Las tendencias periódicas son fácilmente identificables. Considere los elementos del segundo periodo. Como la carga nuclear efectiva aumenta de izquierda a derecha, el electrón de valencia adicionado en cada paso es atraído con mayor fuerza por el núcleo que el anterior. Por tanto, esperamos y encontramos que en efecto el radio atómico disminuye de Li a Ne. Dentro de un grupo encontramos que el radio atómico aumenta con el número atómico. Para los metales alcalinos del grupo 1A, el electrón de valencia reside en el orbital ns. Debido a que el tamaño del orbital aumenta con el número cuántico principal creciente n, el tamaño del radio atómico aumenta aunque la carga nuclear efectiva también aumente de Li a Cs.

a)

b)

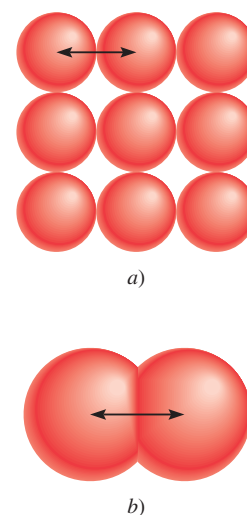



Figura 8.4 *a*) En los metales como el berilio, el radio atómico se define como la mitad de la longitud entre los centros de dos átomos adyacentes. *b*) Para los elementos que existen como moléculas diatómicas, como el yodo, el radio del átomo se define como la mitad de la longitud entre los centros de los átomos en la molécula.

Figura 8.5 Radios atómicos (en picómetros) de los elementos representativos de acuerdo con su posición en la tabla periódica. Observe que no hay un acuerdo general sobre el tamaño de los radios atómicos. Aquí se ilustran sólo las tendencias de los radios atómicos, no sus valores precisos.

Aumento del radio atómico (→ de derecha a izquierda en el periodo; ↓ hacia abajo en el grupo)

1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
H 37							He 31
Li 152	Be 112	B 85	C 77	N 75	O 73	F 72	Ne 70
Na 186	Mg 160	Al 143	Si 118	P 110	S 103	Cl 99	Ar 98
K 227	Ca 197	Ga 135	Ge 123	As 120	Se 117	Br 114	Kr 112
Rb 248	Sr 215	In 166	Sn 140	Sb 141	Te 143	I 133	Xe 131
Cs 265	Ba 222	Tl 171	Pb 175	Bi 155	Po 164	At 142	Rn 140

EJEMPLO 8.2

Consulte una tabla periódica y organice los siguientes átomos en orden creciente según su radio: P, Si, N.

Estrategia ¿Cuáles son las tendencias en los radios atómicos de un grupo periódico y en un periodo en particular? ¿Cuáles de los elementos mencionados se encuentran en el mismo grupo?, ¿y en el mismo periodo?

Solución En la figura 8.1 podemos ver que N y P están en el mismo grupo (5A). Por tanto, el radio de N es más pequeño que el del P (el radio atómico se incrementa a medida que se desciende en el grupo). Tanto el Si como el P se encuentran en el tercer periodo, y el Si está a la izquierda del P. Por tanto, el radio del P es más pequeño que el del Si (el radio atómico disminuye a lo largo de un periodo de izquierda a derecha). Así, el orden creciente según su radio es $N < P < Si$.

Problemas similares: 8.37, 8.38.

Ejercicio de práctica Acomode los siguientes átomos en orden decreciente según su radio: C, Li, Be.

Revisión de conceptos

Compare el tamaño de cada uno de los pares de átomos de la siguiente lista: *a*) Be, Ba; *b*) Al, S; *c*) ^{12}C, ^{13}C.

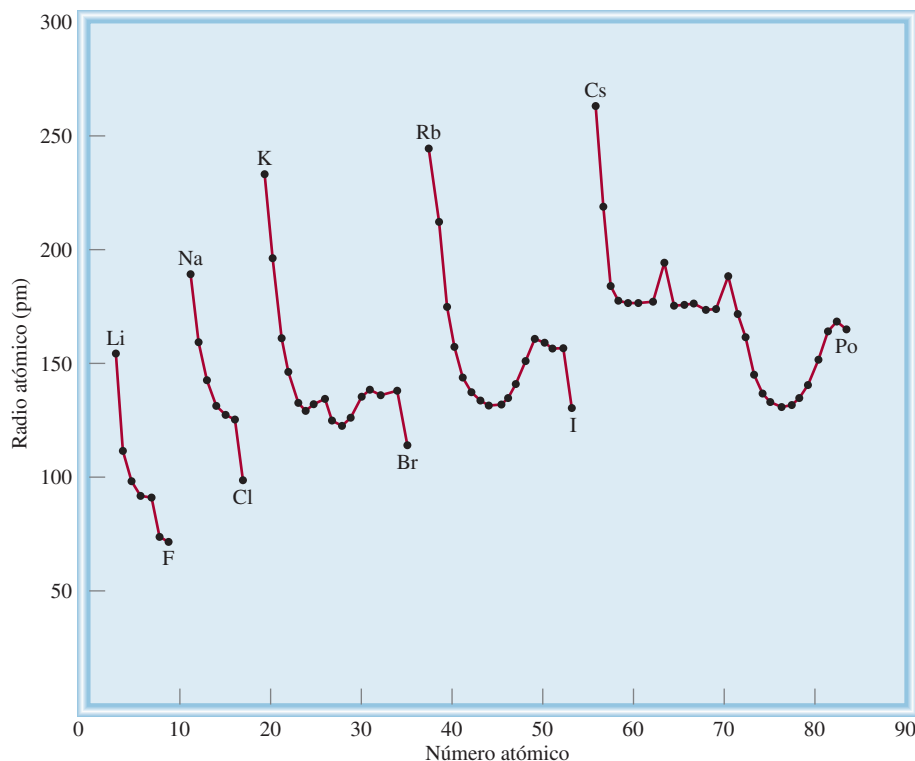



Figura 8.6 Gráfica del radio atómico (en picómetros) de elementos contra sus números atómicos.

Radio iónico

El ***radio iónico*** es el *radio de un catión o un anión*. Es posible medirlo por difracción de rayos X (vea el capítulo 11). El radio iónico afecta las propiedades físicas y químicas de un compuesto iónico. Por ejemplo, la estructura tridimensional de un compuesto iónico depende del tamaño relativo de sus cationes y aniones.

Cuando un átomo neutro se convierte en un ion, esperamos un cambio en el tamaño. Si el átomo forma un anión, su tamaño (o radio) aumenta, debido a que la carga nuclear permanece constante pero la repulsión que resulta por la adición de un electrón o electrones aumenta el dominio de la nube electrónica. Por otra parte, al desprender uno o más electrones de un átomo se reduce la repulsión electrón-electrón pero la carga nuclear permanece constante, así que la nube electrónica se contrae y el catión es más pequeño que el átomo. En la figura 8.7 se indican los cambios de tamaño que resultan cuando los metales alcalinos se convierten en cationes, y los halógenos en aniones; la figura 8.8 muestra los cambios de tamaño que ocurren cuando un átomo de litio reacciona con uno de flúor para formar una unidad de LiF.

En la figura 8.9 se aprecian los radios de los iones derivados de los elementos más comunes, ordenados de acuerdo con la posición de los elementos en la tabla periódica. Observamos que existen tendencias paralelas entre los radios iónico y atómico. Por ejemplo, tanto el radio atómico como el iónico aumentan a medida que se avanza de arriba abajo en un grupo. Para los iones derivados de elementos de diferentes grupos, la comparación sólo tiene significado si los iones son isoelectrónicos. Al examinar iones isoelectrónicos, encontramos que los cationes son más pequeños que los aniones. Por ejemplo, Na^+ es menor que F^-. Ambos iones tienen el mismo número de electrones, pero el Na (Z = 11) tiene más protones que el F (Z = 9). La mayor carga nuclear efectiva del Na^+ da como resultado un radio menor.

Para los iones isoelectrónicos, el tamaño del ion está basado en el tamaño de la nube electrónica, no en el número de protones del núcleo.

Si analizamos los cationes isoelectrónicos, observamos que los radios de los *iones tripositivos* (iones que tienen tres cargas positivas) son más pequeños que los radios de los *iones dipositivos* (iones que tienen dos cargas positivas) los cuales, a su vez, son más pequeños que

Figura 8.7 Comparación del radio atómico con el radio iónico. *a*) Metales alcalinos y cationes de los metales alcalinos. *b*) Halógenos y iones halogenuro.

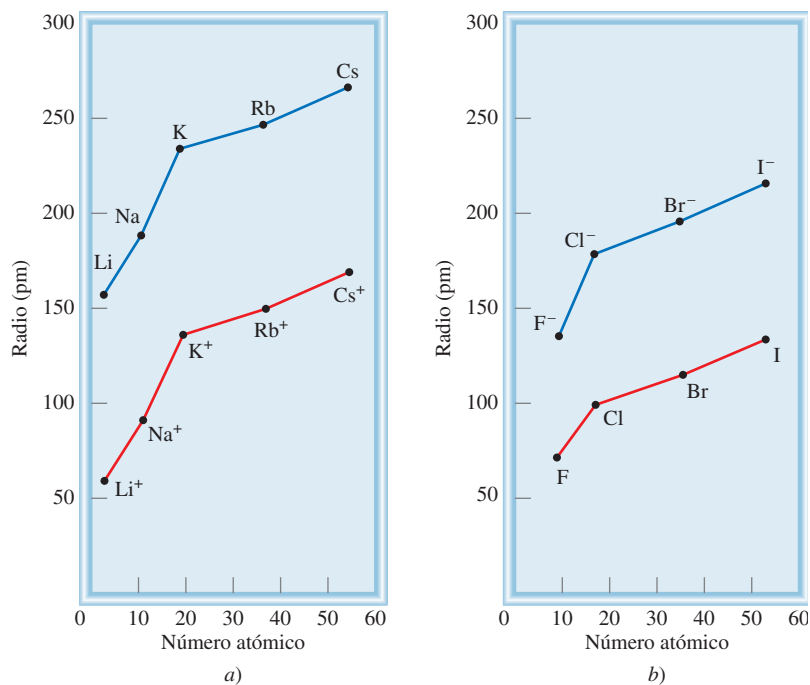



Figura 8.8 Cambios en el tamaño del Li y F cuando reaccionan para formar LiF.

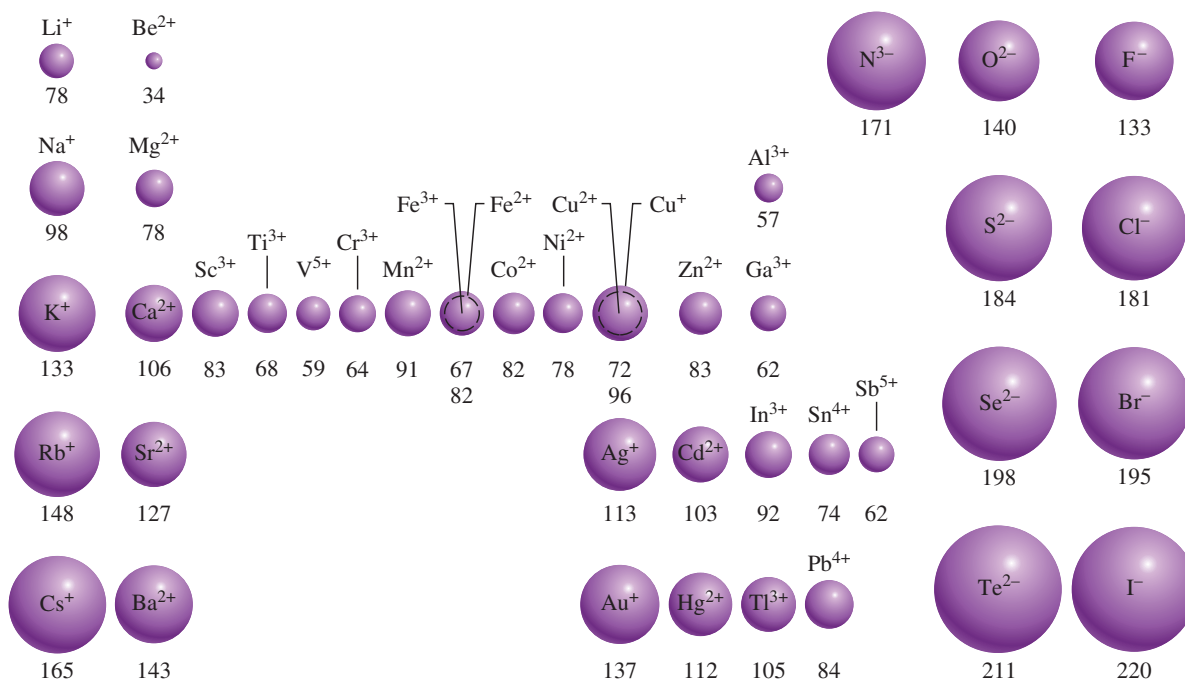
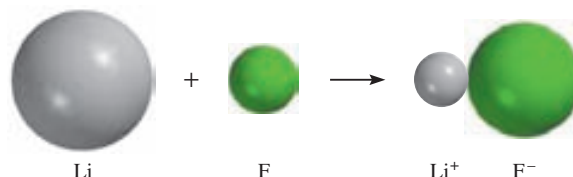



Figura 8.9 El radio iónico (en picómetros) de algunos elementos comunes, ordenados de acuerdo con su posición en la tabla periódica.

los *iones monopositivos* (iones que tienen una carga positiva). Esta tendencia se aprecia bastante bien con el tamaño de tres iones isoelectrónicos del tercer periodo: Al^{3+}, Mg^{2+} y Na^{+} (vea la figura 8.9). El ion Al^{3+} tiene el mismo número de electrones que el Mg^{2+}, pero tiene un protón más. Así, la nube electrónica del Al^{3+} es atraída hacia el núcleo con más fuerza que en el caso del Mg^{2+}. El menor radio del Mg^{2+}, comparado con el radio del Na^{+}, se explica de manera semejante. Al examinar los aniones isoelectrónicos encontramos que el radio aumenta a medida que avanzamos desde los iones mononegativos (con carga 1−) hacia los iones dinegativos (con carga 2−), y así sucesivamente. De esta manera, el ion óxido es mayor que el ion fluoruro porque el oxígeno tiene un protón menos que el flúor; la nube electrónica se extiende más en el O^{2-}.

EJEMPLO 8.3

Indique, para cada uno de los siguientes pares, cuál de las dos especies es mayor: *a*) N^{3-} o F^{-}; *b*) Mg^{2+} o Ca^{2+}; *c*) Fe^{2+} o Fe^{3+}.

Estrategia Para comparar los radios iónicos es de gran utilidad clasificar los iones en tres categorías: 1) iones isoelectrónicos; 2) iones que tienen la misma carga y se forman a partir de átomos del mismo grupo periódico, y 3) iones que tienen diferente carga pero se forman a partir del mismo átomo. En el caso 1), los iones que tienen mayor carga negativa siempre son más grandes; en el caso 2), los iones de los átomos que tienen mayor número atómico siempre son más grandes; en el caso 3), los iones con menor carga positiva siempre son más grandes.

Solución *a*) N^{3-} y F^{-} son aniones isoelectrónicos. Debido a que N^{3-} tiene sólo siete protones y F^{-} tiene nueve, el N^{3-} es mayor.

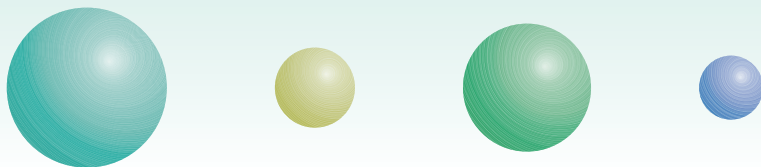
b) Tanto el Mg como el Ca pertenecen al grupo 2A (metales alcalinotérreos). El ion Ca^{2+} es mayor que el Mg^{2+} porque los electrones de valencia del Ca se encuentran en un nivel mayor ($n = 4$) que los del Mg ($n = 3$).

c) Ambos iones tienen la misma carga nuclear, pero el Fe^{2+} posee un electrón extra y por tanto la repulsión electrón-electrón es más grande. El radio del Fe^{2+} es mayor.

Ejercicio de práctica Seleccione el ion más pequeño en cada uno de los siguientes pares: *a*) K^{+}, Li^{+}; *b*) Au^{+}, Au^{3+}; *c*) P^{3-}, N^{3-}.

Problemas similares: 8.43, 8.45.

Revisión de conceptos

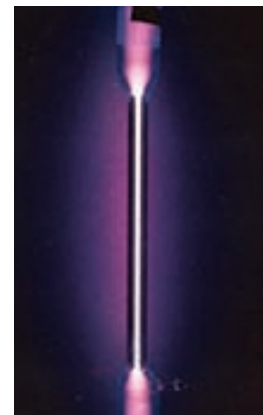
Identifique las esferas mostradas aquí con cada uno de los siguientes iones: S^{2-}, Mg^{2+}, F^{-}, Na^{+}.

Variación de las propiedades físicas a lo largo de un periodo y en un grupo

Al desplazarse de izquierda a derecha a lo largo de un periodo hay una transición de metales a metaloides a no metales. Considere los elementos del tercer periodo, desde sodio hasta argón (figura 8.10). El sodio, primer elemento del tercer periodo, es un metal muy reactivo, en tanto que el cloro, el penúltimo elemento del mismo periodo, es un no metal muy reactivo. Entre

Figura 8.10 Elementos del tercer periodo. La fotografía del argón, que es un gas incoloro e inodoro, muestra el color emitido por el gas en un tubo de descarga.

Sodio (Na) Magnesio (Mg)

Aluminio (Al) Silicio (Si)

Fósforo (P_4) Azufre (S_8) Cloro (Cl_2) Argón (Ar)

ellos, los elementos señalan una transición gradual desde las propiedades metálicas hasta las no metálicas. El sodio, el magnesio y el aluminio tienen redes atómicas tridimensionales extensas y se mantienen unidos mediante fuerzas características del estado metálico. El silicio es un metaloide, con una estructura tridimensional gigante en la cual los átomos de Si están unidos fuertemente. A partir del fósforo, los elementos existen como unidades moleculares sencillas y discretas (P_4, S_8, Cl_2 y Ar), que tienen bajos puntos de fusión y ebullición.

Dentro de un grupo periódico, las propiedades físicas varían de manera más predecible, en especial si los elementos se encuentran en el mismo estado físico. Por ejemplo, los puntos de fusión del argón y el xenón son –189.2°C y –111.9°C, respectivamente. Podemos calcular el punto de fusión del elemento intermedio, el kriptón, mediante el promedio de estos dos valores como sigue:

$$\text{punto de fusión del Kr} = \frac{[(-189.2°\text{C}) + (-111.9°\text{C})]}{2} = -150.6°\text{C}$$

Este valor es muy cercano al punto de fusión real, que es de –156.6°C.

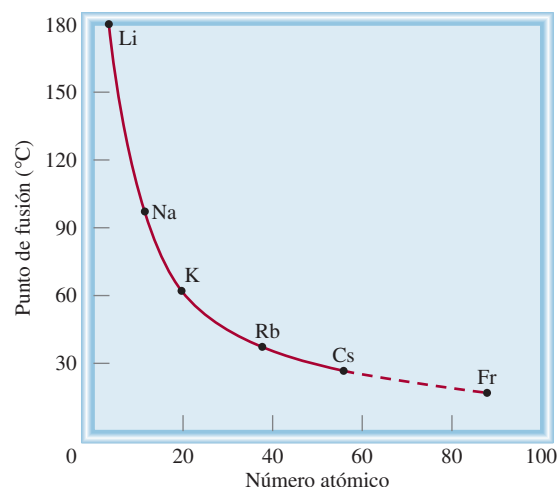
QUÍMICA *en acción*

¿El tercer elemento líquido?

De los 117 elementos conocidos, 11 son gases en condiciones atmosféricas. Seis pertenecen a los elementos del grupo 8A (los gases nobles He, Ne, Ar, Kr, Xe y Rn) y los otros cinco son hidrógeno (H_2), nitrógeno (N_2), oxígeno (O_2), flúor (F_2) y cloro (Cl_2). Curiosamente, sólo dos elementos son líquidos a 25°C: el mercurio (Hg) y el bromo (Br_2).

No se sabe cuáles son las propiedades de todos los elementos conocidos porque algunos de ellos nunca se han preparado en cantidades suficientemente grandes para investigación. En tales casos debemos confiar en las tendencias periódicas para predecir sus propiedades. ¿Qué oportunidad existe, entonces, de descubrir un tercer elemento líquido?

Considérese al francio (Fr), último miembro del grupo 1A, para ver si éste podría ser un líquido a 25°C. Todos los isótopos del francio son radiactivos. El isótopo más estable es el francio-223, el cual posee una vida media de 21 minutos. (*Vida media* es el tiempo que tarda en desintegrarse la mitad de los núcleos de cualquier sustancia radiactiva.) Esta vida media tan corta significa que sólo podrían existir en la Tierra pequeñas huellas de francio. A pesar de que es factible preparar francio en el laboratorio, no se ha preparado o aislado una cantidad que pueda pesarse; por esta razón es muy poco lo que se conoce acerca de las propiedades físicas y químicas del francio. Sin embargo, es posible utilizar las tendencias periódicas para predecir algunas de sus propiedades.

Tome como ejemplo el punto de fusión del francio. La gráfica indica cómo varían los puntos de fusión de los metales alcalinos con el número atómico. Del litio al sodio el punto de fusión disminuye 81.4°; del sodio al potasio, 34.6°; del potasio al rubidio, 24°; del rubidio al cesio 11°. Con base en esta tendencia, predecimos que la disminución del cesio al francio será de unos 5°. Si es así, el punto de fusión del francio sería de 23°C, lo que lo convertiría en un líquido en condiciones atmosféricas.

Gráfica de los puntos de fusión de los metales alcalinos contra sus números atómicos. Por extrapolación, el punto de fusión del francio debe ser de 23°C.

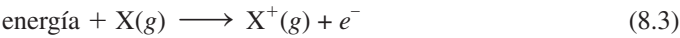
El ensayo de Química en acción ejemplifica una aplicación interesante de las propiedades periódicas de los grupos.

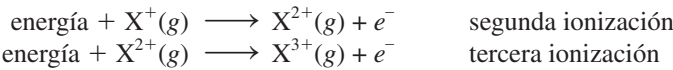
8.4 Energía de ionización

No sólo hay una relación entre la configuración electrónica y las propiedades físicas; también existe una relación estrecha entre la configuración electrónica (una propiedad microscópica) y el comportamiento químico (una propiedad macroscópica). Como hemos visto a lo largo de este libro, las propiedades químicas de cualquier átomo se determinan a partir de la configuración de los electrones de valencia de sus átomos. La estabilidad de estos electrones externos se refleja de manera directa en la energía de ionización de los átomos. La ***energía de ionización*** es la *energía mínima (en kJ/mol) necesaria para remover un electrón de un átomo en estado gaseoso, en su estado fundamental*. En otras palabras, la energía de ionización es la cantidad de energía en kilojoules necesaria para desprender un mol de electrones de 1 mol de átomos en estado gaseoso. En dicha definición se especifica el estado gaseoso de los átomos porque en un átomo en estado gaseoso no hay influencia de los átomos vecinos y no existen fuerzas intermoleculares (es decir, fuerzas entre las moléculas) que deban tomarse en cuenta al realizar la medición de la energía de ionización.

Observe que si bien los electrones de valencia son relativamente fáciles de extraer del átomo, en el caso de los electrones internos es mucho más difícil. Por tanto, hay un gran aumento en la energía de ionización entre el último electrón de valencia y el primer electrón interno.

La magnitud de la energía de ionización es una medida de qué tan "fuertemente" se encuentra unido el electrón al átomo. Cuanto mayor sea la energía de ionización, más difícil será desprender el electrón. Para los átomos polielectrónicos, la cantidad de energía requerida para desprender el primer electrón del átomo en su estado fundamental,

$$\text{energía} + \mathrm{X}(g) \longrightarrow \mathrm{X}^{+}(g) + e^{-} \quad (8.3)$$

se denomina *primera energía de ionización* (I_1). En la ecuación (8.3), X representa un átomo de cualquier elemento y e^- es un electrón. La segunda energía de ionización (I_2) y la tercera energía de ionización (I_3) se muestran en las siguientes ecuaciones:

$$\text{energía} + \mathrm{X}^{+}(g) \longrightarrow \mathrm{X}^{2+}(g) + e^{-} \qquad \text{segunda ionización}$$
$$\text{energía} + \mathrm{X}^{2+}(g) \longrightarrow \mathrm{X}^{3+}(g) + e^{-} \qquad \text{tercera ionización}$$

El patrón continúa para desprender los electrones subsecuentes.

Cuando se desprende un electrón de un átomo neutro, disminuye la repulsión entre los electrones restantes. Debido a que la carga nuclear permanece constante, se necesita más energía para desprender otro electrón del ion cargado positivamente. Así, las energías de ionización siempre aumentan en el siguiente orden:

$$I_1 < I_2 < I_3 < \ldots$$

El incremento en la primera energía de ionización se observa de izquierda a derecha a lo largo de un periodo y de abajo hacia arriba en un grupo para los elementos representativos.

En la tabla 8.2 se enumeran las energías de ionización de los primeros 20 elementos. La ionización siempre es un proceso endotérmico. Por convenio, la energía absorbida por los átomos (o iones) durante el proceso de ionización tiene un valor positivo. Así, todas las energías de ionización son cantidades positivas. En la figura 8.11 se ilustra la variación de la primera

TABLA 8.2 Energías de ionización (kJ/mol) de los primeros 20 elementos

Z	Elemento	Primera	Segunda	Tercera	Cuarta	Quinta	Sexta
1	H	1 312					
2	He	2 373	5 251				
3	Li	520	7 300	11 815			
4	Be	899	1 757	14 850	21 005		
5	B	801	2 430	3 660	25 000	32 820	
6	C	1 086	2 350	4 620	6 220	38 000	47 261
7	N	1 400	2 860	4 580	7 500	9 400	53 000
8	O	1 314	3 390	5 300	7 470	11 000	13 000
9	F	1 680	3 370	6 050	8 400	11 000	15 200
10	Ne	2 080	3 950	6 120	9 370	12 200	15 000
11	Na	495.9	4 560	6 900	9 540	13 400	16 600
12	Mg	738.1	1 450	7 730	10 500	13 600	18 000
13	Al	577.9	1 820	2 750	11 600	14 800	18 400
14	Si	786.3	1 580	3 230	4 360	16 000	20 000
15	P	1 012	1 904	2 910	4 960	6 240	21 000
16	S	999.5	2 250	3 360	4 660	6 990	8 500
17	Cl	1 251	2 297	3 820	5 160	6 540	9 300
18	Ar	1 521	2 666	3 900	5 770	7 240	8 800
19	K	418.7	3 052	4 410	5 900	8 000	9 600
20	Ca	589.5	1 145	4 900	6 500	8 100	11 000

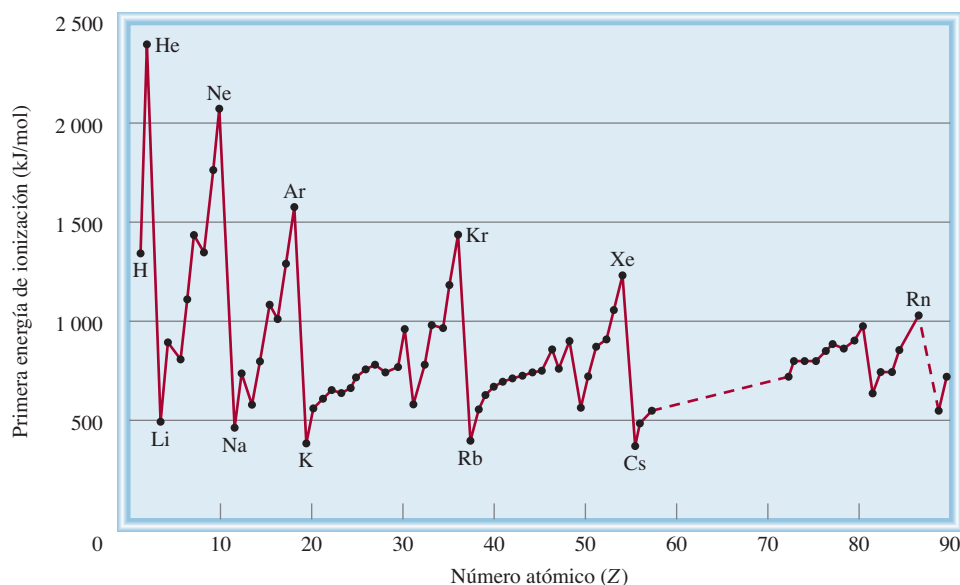



Figura 8.11 Variación de la primera energía de ionización con el número atómico. Observe que los gases nobles tienen energías de ionización altas, en tanto que los metales alcalinos y los metales alcalinotérreos tienen energías de ionización bajas.

energía de ionización con el número atómico. El gráfico muestra claramente la periodicidad en la estabilidad del electrón atraído con menos fuerza. Observe que, salvo por algunas irregularidades, la primera energía de ionización de los elementos de un periodo aumenta a medida que se incrementa el número atómico. Esta tendencia se debe al aumento de la carga nuclear efectiva de izquierda a derecha (como en el caso de la variación de los radios atómicos). Una mayor carga nuclear efectiva significa que el electrón externo es atraído con mayor fuerza y por tanto la primera energía de ionización es mayor. Una característica importante de la figura 8.11 son los máximos, que corresponden a los gases nobles. Tenemos la tendencia a asociar las configuraciones electrónicas de capa de valencia llena con un grado inherente de estabilidad química. Las energías de ionización altas de los gases nobles, consecuencia de su carga nuclear efectiva grande, son parte de la razón de esta estabilidad. De hecho, el helio ($1s^2$) tiene la primera energía de ionización más alta de todos los elementos.

En la parte baja del gráfico de la figura 8.11 se hallan los elementos del grupo 1A (los metales alcalinos), que tienen las menores energías de ionización. Cada uno de estos metales posee un electrón de valencia (la configuración electrónica externa es ns^1), apantallado de manera eficaz por los niveles internos que están completamente llenos. Como consecuencia de esto, resulta energéticamente fácil remover un electrón de un átomo de un metal alcalino para formar un ion positivo (Li^+, Na^+, K^+,...). De manera significativa, las configuraciones electrónicas de cada uno de estos cationes son isoelectrónicas de los gases nobles que los preceden inmediatamente en la tabla periódica.

Los elementos del grupo 2A (los metales alcalinotérreos) tienen valores más altos para la primera energía de ionización que los metales alcalinos. Los metales alcalinotérreos cuentan con dos electrones de valencia (la configuración electrónica externa es ns^2). Debido a que los dos electrones *s* no se apantallan bien entre sí, la carga nuclear efectiva para un átomo de un metal alcalinotérreo es mayor que la del metal alcalino que le precede. La mayoría de los compuestos de los metales alcalinotérreos contienen iones dipositivos (Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}). El ion Be^{2+} es isoelectrónico del Li^+ y del He, el Mg^{2+} es isoelectrónico del Na^+ y del Ne, y así sucesivamente.

Como se señala en la figura 8.11, los metales tienen energías de ionización relativamente bajas si se comparan con los no metales. Las energías de ionización de los metaloides por lo general se encuentran entre las de los metales y las de los no metales. La diferencia en las energías de ionización explica por qué los metales siempre forman cationes y los no metales forman aniones en los compuestos iónicos. (El único catión no metálico importante es el ion amonio, NH_4^+.) En un grupo determinado, la energía de ionización disminuye a medida que aumenta el número atómico (es decir, hacia abajo del grupo). Los elementos de un mismo

grupo tienen configuraciones electrónicas externas semejantes. Sin embargo, a medida que aumenta el número cuántico principal *n*, de igual manera se incrementa la longitud promedio entre los electrones de valencia y el núcleo. Una mayor separación entre el electrón y el núcleo significa que hay menor atracción, por lo que resulta más fácil desprender un electrón al ir de un elemento a otro hacia abajo del grupo. De la misma manera, el carácter metálico de los elementos de un grupo aumenta de arriba abajo. Esta tendencia es particularmente notoria para los elementos de los grupos 3A al 7A. Por ejemplo, en el grupo 4A, el carbono es un no metal, el silicio y el germanio son metaloides y el estaño y el plomo son metales.

Aunque la tendencia general en la tabla periódica es que la primera energía de ionización aumente de izquierda a derecha, existen algunas irregularidades. La primera excepción se encuentra entre los elementos de los grupos 2A y 3A del mismo periodo (por ejemplo, al ir del Be al B, y del Mg al Al). La primera energía de ionización de los elementos del grupo 3A es menor que la de los elementos del grupo 2A porque tienen sólo un electrón en el subnivel externo *p* (ns^2np^1), el cual se encuentra bien apantallado por los electrones internos y por los electrones ns^2. En consecuencia, se necesita menor energía para desprender sólo un electrón *p* que para desprender un electrón *s* apareado del mismo nivel energético principal. La segunda irregularidad se localiza entre los grupos 5A y 6A (por ejemplo, del N al O y del P al S). En los elementos del grupo 5A (ns^2np^3), los electrones *p* se encuentran en tres orbitales diferentes, de acuerdo con la regla de Hund. En el grupo 6A (ns^2np^4), el electrón adicional debe estar apareado con uno de los tres electrones *p*. La proximidad entre dos electrones en el mismo orbital provoca gran repulsión electrostática, lo que facilita la ionización de un átomo de un elemento del grupo 6A, incluso cuando la carga nuclear aumenta en una unidad. Por tanto, las energías de ionización para los elementos del grupo 6A son menores que las de los elementos del grupo 5A en el mismo periodo.

En el ejemplo 8.4 se comparan las energías de ionización de algunos elementos.

EJEMPLO 8.4

a) ¿Cuál átomo debe tener una primera energía de ionización menor, el oxígeno o el azufre?
b) ¿Cuál átomo debe tener una segunda energía de ionización mayor, el litio o el berilio?

Estrategia *a*) La primera energía de ionización disminuye a medida que se desciende en un grupo debido a que el electrón más externo está más alejado del núcleo y siente menor atracción. *b*) El desprendimiento del electrón más externo requiere menor energía si está apantallado por un nivel interno lleno.

Solución *a*) El oxígeno y el azufre pertenecen al grupo 6A. Tienen la misma configuración electrónica de valencia (ns^2np^4), pero el electrón 3*p* del azufre está más lejos del núcleo y experimenta menor atracción nuclear que el electrón 2*p* del oxígeno. Así, podemos pronosticar que el azufre debe tener una primera energía de ionización menor.

b) Las configuraciones electrónicas de Li y Be son $1s^22s^1$ y $1s^22s^2$, respectivamente. La segunda energía de ionización es la energía mínima que se requiere para desprender un electrón de un ion gaseoso monopositivo en su estado fundamental. Para el segundo proceso de ionización tenemos:

$$\underset{1s^2}{Li^+(g)} \longrightarrow \underset{1s^1}{Li^{2+}(g)} + e^-$$

$$\underset{1s^22s^1}{Be^+(g)} \longrightarrow \underset{1s^2}{Be^{2+}(g)} + e^-$$

Como los electrones 1*s* apantallan a los electrones 2*s* mucho mejor que lo que se apantallan entre sí, podemos pronosticar que debe ser más fácil eliminar un electrón 2*s* del Be^+, que desprender un electrón 1*s* del Li^+.

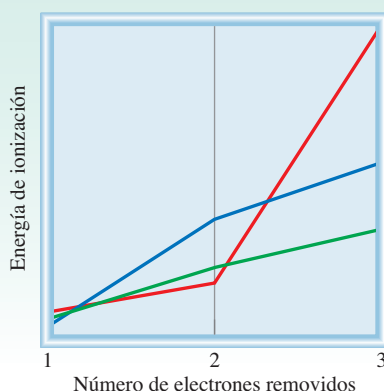
(*continúa*)

Verificación Compare su resultado con los datos mostrados en la tabla 8.2. En *a*), ¿su pronóstico coincide con el hecho de que la naturaleza metálica de los elementos se incrementa al descender en un grupo periódico? En *b*), ¿su pronóstico explica el hecho de que los metales alcalinos forman iones +1 en tanto que los metales alcalinotérreos forman iones +2?

Problema similar: 8.55.

Ejercicio de práctica *a*) ¿Cuál de los siguientes átomos tendrá una primera energía de ionización mayor, N o P? *b*) ¿Cuál de los siguientes átomos tendrá una segunda energía de ionización menor, Na o Mg?

Revisión de conceptos

Clasifique los gráficos mostrados aquí para la primera, segunda y tercera energías de ionización de Mg, Al y K.

8.5 Afinidad electrónica

Otra propiedad de los átomos que influye en su comportamiento químico es su capacidad para aceptar uno o más electrones. Dicha propiedad se denomina ***afinidad electrónica***, que es el *valor negativo del cambio de energía que se desarrolla cuando un átomo, en estado gaseoso, acepta un electrón para formar un anión.*

$$X(g) + e^- \longrightarrow X^-(g) \quad (8.4)$$

Considere el proceso en el cual un átomo gaseoso de flúor acepta un electrón:

$$F(g) + e^- \longrightarrow F^-(g) \qquad \Delta H = -328 \text{ kJ/mol}$$

A la afinidad electrónica del flúor se le asigna un valor de +328 kJ/mol. Cuanto más positiva sea la afinidad electrónica de un elemento, mayor la afinidad de un átomo de dicho elemento para aceptar un electrón. Otra manera de visualizar la afinidad electrónica es considerarla como la energía que se debe suministrar para desprender un electrón de un anión. Para el flúor escribimos

La afinidad electrónica es positiva si la reacción es exotérmica, y negativa, si la reacción es endotérmica.

$$F^-(g) \longrightarrow F(g) + e^- \qquad \Delta H = +328 \text{ kJ/mol}$$

De ese modo, un valor grande positivo de afinidad electrónica significa que el ion negativo es muy estable (es decir, el átomo tiene una gran tendencia a aceptar un electrón), al igual que una alta energía de ionización de un átomo significa que el electrón es muy estable en el átomo.

TABLA 8.3 Afinidades electrónicas (kJ/mol) de algunos elementos representativos y de los gases nobles*

1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
H							He
73							< 0
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
60	≤ 0	27	122	0	141	328	< 0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
53	≤ 0	44	134	72	200	349	< 0
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
48	2.4	29	118	77	195	325	< 0
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
47	4.7	29	121	101	190	295	< 0
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
45	14	30	110	110	?	?	< 0

* Las afinidades electrónicas en los gases nobles, del Be y del Mg no se han determinado experimentalmente, pero se cree que son cercanas a cero o negativas.

Experimentalmente, la afinidad electrónica se determina desprendiendo el electrón adicional de un anión. Sin embargo, en contraste con la energía de ionización, la afinidad electrónica es difícil de medir porque los aniones de muchos elementos son inestables. En la tabla 8.3 se aprecian los valores de la afinidad electrónica de algunos elementos representativos y de los gases nobles, y la figura 8.12 es una gráfica de los valores de la afinidad electrónica de los primeros 56 elementos contra el número atómico. La tendencia a aceptar electrones aumenta

Figura 8.12 Gráfica de la afinidad electrónica contra el número atómico, del hidrógeno al bario.

(los valores de afinidad electrónica se hacen más positivos) al moverse de izquierda a derecha en un periodo. Las afinidades electrónicas de los metales por lo general son menores que las de los no metales. Dentro de un grupo, la variación de los valores es pequeña. Los halógenos (grupo 7A) tienen los valores más altos de afinidad electrónica.

Existe una correlación general entre la afinidad electrónica y la carga nuclear efectiva, que también aumenta de izquierda a derecha en un periodo determinado (vea la página 331). Sin embargo, como en el caso de las energías de ionización, hay algunas irregularidades. Por ejemplo, la afinidad electrónica de un elemento del grupo 2A es menor que la del elemento correspondiente del grupo 1A, y la afinidad electrónica del elemento del grupo 5A es menor que la del elemento correspondiente del grupo 4A. Estas excepciones se deben a las configuraciones de los electrones de valencia de los elementos en cuestión. Un electrón adicionado a un elemento del grupo 2A debe terminar en un orbital *np* de energía superior, donde los electrones ns^2 podrán apantallarlo de manera efectiva y por tanto experimenta una atracción más débil hacia el núcleo. En consecuencia, tiene una afinidad electrónica más baja que la del elemento correspondiente del grupo 1A. De igual manera, es más difícil adicionar un electrón a un elemento del grupo 5A (ns^2np^3) que al elemento correspondiente del grupo 4A (ns^2np^2) debido a que el electrón adicionado al elemento del grupo 5A debe colocarse en un orbital *np* que ya contiene un electrón y que, por tanto, experimenta una repulsión electrostática mayor. Por último, a pesar del hecho de que los gases nobles tienen una carga nuclear efectiva alta, poseen afinidades electrónicas extremadamente bajas (cero o valores negativos). La razón es que un electrón agregado a una configuración ns^2np^6 tiene que ingresar a un orbital $(n + 1)s$, donde será apantallado eficientemente por los electrones internos, y el núcleo ejercerá una atracción débil sobre él. Este análisis también explica por qué especies con capas de valencia completas tienden a ser químicamente estables.

Existe una variación mucho menos regular en las afinidades electrónicas de arriba abajo dentro de un grupo (vea la tabla 8.3).

El ejemplo 8.5 muestra por qué los metales alcalinotérreos no tienen gran tendencia a aceptar electrones.

EJEMPLO 8.5

¿Por qué los valores de afinidad electrónica de los metales alcalinotérreos que se muestran en la tabla 8.3 son negativos o ligeramente positivos?

Estrategia ¿Cuáles son las configuraciones electrónicas de los metales alcalinotérreos? ¿El núcleo atraería con fuerza un electrón extra en un átomo de este tipo?

Solución La configuración electrónica de valencia de los metales alcalinotérreos es ns^2, donde n es el número cuántico principal más alto. Para el proceso

$$\underset{ns^2}{\mathrm{M}(g)} + e^- \longrightarrow \underset{ns^2np^1}{\mathrm{M}^-(g)}$$

donde M representa un miembro del grupo o familia 2A, el electrón extra debe entrar en el subnivel *np*, que está eficazmente apantallado por los dos electrones *ns* (los electrones *np* están más alejados del núcleo que los electrones *ns*) y por los electrones internos. Como consecuencia, los metales alcalinotérreos no tienden a aceptar un electrón extra.

Problema similar: 8.63.

Ejercicio de práctica ¿Resulta probable que el Ar forme el anión Ar^-?

Revisión de conceptos

¿Por qué es posible medir las energías de ionización sucesivas de un átomo hasta que todos los electrones se hayan desprendido, pero es cada vez más difícil y con frecuencia imposible medir la afinidad electrónica de un átomo más allá de la primera etapa?

8.6 Variación de las propiedades químicas de los elementos representativos

La energía de ionización y la afinidad electrónica ayudan a los químicos a entender los tipos de reacciones en las que participan los elementos, así como la naturaleza de los compuestos que forman. Desde un enfoque conceptual, estas dos medidas se relacionan de manera sencilla: la energía de ionización mide la atracción de un átomo por sus propios electrones, en tanto que la afinidad electrónica expresa la atracción de un átomo por un electrón adicional proveniente de alguna otra fuente. Juntas, permiten tener una idea acerca de la atracción de un átomo por los electrones. Con estos dos conceptos es posible estudiar, de forma sistemática, el comportamiento químico de los elementos, al poner atención especial en la relación que hay entre las propiedades químicas y la configuración electrónica.

Hemos visto que el carácter metálico de los elementos *disminuye* de izquierda a derecha a lo largo de un periodo y que *aumenta* de arriba abajo al avanzar dentro de un grupo. Con base en estas tendencias y en el conocimiento de que los metales en general tienen bajas energías de ionización en tanto que los no metales por lo común cuentan con altos valores de afinidad electrónica, a menudo podemos predecir el desarrollo de una reacción en la que intervenga alguno de estos elementos.

Tendencias generales de las propiedades químicas

Antes de que estudiemos los elementos en grupos individuales, conviene hacer una revisión global de ciertas tendencias. Hemos dicho que los elementos del mismo grupo se parecen entre sí en su comportamiento químico porque tienen configuraciones electrónicas externas semejantes. Esta afirmación, aunque es correcta en términos generales, debe aplicarse con precaución. Los químicos saben, desde hace mucho tiempo, que el primer miembro de cada grupo (el elemento del segundo periodo, desde el litio hasta el flúor) difiere del resto de los miembros del mismo grupo. Por ejemplo, el litio presenta muchas, pero no todas las propiedades características de los metales alcalinos. De forma semejante, el berilio es, hasta cierto punto, un miembro atípico del grupo 2A y así sucesivamente. La diferencia se atribuye al tamaño inusualmente pequeño del primer miembro de cada grupo (vea la figura 8.5).

Otra tendencia en el comportamiento químico de los elementos representativos son las relaciones diagonales. Las ***relaciones diagonales*** se refieren a las *semejanzas que existen entre pares de elementos de diferentes grupos y periodos en la tabla periódica*. De manera específica, los tres primeros miembros del segundo periodo (Li, Be y B) presentan muchas semejanzas con los elementos localizados diagonalmente debajo de ellos en la tabla periódica (figura 8.13). La explicación de este fenómeno es la semejanza en la densidad de carga de sus cationes. (La *densidad de carga* es la carga de un ion dividida entre su volumen.) Los cationes con densidad de carga parecida reaccionan de manera semejante con los aniones, y por tanto forman el mismo tipo de compuestos. De esta manera, la química del litio, en algunos aspectos, es semejante a la del magnesio; lo mismo sucede con el berilio y el aluminio, y con el boro y el silicio. Se dice que cada uno de estos pares presenta una relación diagonal. Más adelante veremos diversos ejemplos que muestran esta relación.

Es necesario recordar que la comparación de las propiedades de los elementos del mismo grupo es más válida si se trata de elementos del mismo tipo en relación con su carácter metálico. Estos lineamientos se aplican a los elementos de los grupos 1A y 2A, ya que todos son metálicos, y a los elementos de los grupos 7A y 8A, que son todos no metales. En el caso de los grupos 3A al 6A, donde los elementos cambian de no metales a metales o de no metales a metaloides, es natural esperar una variación mayor en las propiedades químicas aun cuando los miembros del mismo grupo tengan configuraciones electrónicas externas semejantes.

A continuación revisaremos las propiedades químicas de los elementos representativos y de los gases nobles. (La química de los metales de transición la estudiaremos en el capítulo 22.)

Figura 8.13 Relaciones diagonales en la tabla periódica.

Hidrógeno ($1s^1$)

No hay una posición totalmente adecuada para el hidrógeno en la tabla periódica. Por tradición, el hidrógeno se presenta en el grupo 1A, pero en realidad forma una clase independiente. Al igual que los metales alcalinos, tiene un solo electrón *s* de valencia y forma un ion monopositivo (H^+), el cual se encuentra hidratado en disolución. Por otra parte, el hidrógeno también forma el ion hidruro (H^-) en compuestos iónicos como NaH y CaH_2. En este aspecto, el hidrógeno se parece a los halógenos, ya que todos forman iones mononegativos (F^-, Cl^-, Br^- y I^-) en los compuestos iónicos. Los hidruros iónicos reaccionan con agua para producir hidrógeno gaseoso y el hidróxido metálico correspondiente:

$$2NaH(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2NaOH(ac) + H_2(g)$$
$$CaH_2(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s) + 2H_2(g)$$

Desde luego, el compuesto más importante del hidrógeno es el agua, que se forma cuando el hidrógeno se quema en el aire:

$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l)$$

Elementos del grupo 1A (ns^1, $n \geq 2$)

En la figura 8.14 se muestran los elementos del grupo 1A: los metales alcalinos. Todos estos elementos tienen una baja energía de ionización y, por tanto, gran tendencia a perder el único electrón de valencia. De hecho, en la mayoría de sus compuestos forman iones monopositivos. Dichos metales son tan reactivos que nunca se encuentran libres en la naturaleza. Reaccionan con agua para producir hidrógeno gaseoso y el hidróxido metálico correspondiente:

$$2M(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2MOH(ac) + H_2(g)$$

Litio (Li)

Sodio (Na)

Figura 8.14 Elementos del grupo 1A: los metales alcalinos. El francio (no se muestra aquí) es radiactivo.

Potasio (K)

Rubidio (Rb)

Cesio (Cs)

donde M representa un metal alcalino. Cuando se exponen al aire, pierden en forma gradual su apariencia brillante debido a que se combinan con el oxígeno gaseoso para formar óxidos. El litio forma óxido de litio (que contiene el ion O^{2-}):

$$4Li(s) + O_2(g) \longrightarrow 2Li_2O(s)$$

Todos los demás metales alcalinos forman óxidos y *peróxidos* (que contienen el ion O_2^{2-}). Por ejemplo,

$$2Na(s) + O_2(g) \longrightarrow Na_2O_2(s)$$

El potasio, el rubidio y el cesio también forman *superóxidos* (que contienen el ion O_2^-):

$$K(s) + O_2(g) \longrightarrow KO_2(s)$$

La razón de que se formen diferentes tipos de óxidos cuando los metales alcalinos reaccionan con el oxígeno tiene que ver con la estabilidad de los óxidos en el estado sólido. Debido a que todos estos óxidos son compuestos iónicos, su estabilidad depende de la fuerza con que se atraen los cationes y los aniones. El litio tiende a formar predominantemente óxido de litio, porque tal compuesto es más estable que el peróxido de litio. La formación del resto de los óxidos de los metales alcalinos se explica de manera semejante.

Elementos del grupo 2A (ns^2, $n \geq 2$)

En la figura 8.15 se observan los elementos del grupo 2A. Como grupo, los metales alcalinotérreos son algo menos reactivos que los metales alcalinos. Tanto la primera como la segunda energía de ionización disminuyen desde el berilio hacia el bario. Es decir, tienden a formar iones M^{2+} (donde M representa un átomo de un metal alcalinotérreo), y el carácter metálico aumenta de arriba abajo. La mayoría de los compuestos del berilio (BeH_2 y los halogenuros de berilio, como el $BeCl_2$), así como algunos compuestos del magnesio (MgH_2, por ejemplo) son moleculares, más que iónicos, por naturaleza.

Berilio (Be) Magnesio (Mg) Calcio (Ca)

Estroncio (Sr) Bario (Ba) Radio (Ra)

Figura 8.15 Elementos del grupo 2A: metales alcalinotérreos.

La reactividad de los metales alcalinotérreos con el agua varía en forma considerable. El berilio no reacciona con el agua; el magnesio lo hace lentamente con el vapor de agua; el calcio, el estroncio y el bario son lo suficientemente reactivos para reaccionar con agua fría:

$$Ba(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Ba(OH)_2(ac) + H_2(g)$$

La reactividad de los metales alcalinotérreos con el oxígeno también aumenta desde el Be hasta el Ba. El berilio y el magnesio forman óxidos (BeO y MgO) sólo a temperaturas elevadas, en tanto que CaO, SrO y BaO se forman a temperatura ambiente.

El magnesio reacciona con los ácidos en disolución acuosa liberando hidrógeno gaseoso:

$$Mg(s) + 2H^+(ac) \longrightarrow Mg^{2+}(ac) + H_2(g)$$

El calcio, el estroncio y el bario también reaccionan con disoluciones acuosas de ácidos para producir hidrógeno gaseoso. Sin embargo, como estos metales también atacan al agua, tienen lugar dos reacciones diferentes de manera simultánea.

Las propiedades químicas del calcio y del estroncio proporcionan un ejemplo interesante de semejanza periódica de grupo. El estroncio-90, un isótopo radiactivo, es uno de los productos principales de la explosión de una bomba atómica. Si una bomba atómica estalla en la atmósfera, el estroncio-90 formado se deposita lentamente en la tierra y en el agua, y llega a los humanos a través de una cadena alimentaria más o menos corta. Por ejemplo, si las vacas comen hierba y toman agua contaminada, el estroncio-90 se encontrará en su leche. Debido a que el calcio y el estroncio son químicamente semejantes, los iones Sr^{2+} pueden reemplazar a los iones Ca^{2+} en los huesos de los humanos. La exposición constante del cuerpo a la radiación de alta energía que emiten los isótopos de estroncio-90 puede producir anemia, leucemia y otras enfermedades crónicas.

Elementos del grupo 3A (ns^2np^1, $n \geq 2$)

El primer miembro del grupo 3A, el boro, es un metaloide; el resto son metales (figura 8.16). El boro no forma compuestos iónicos binarios y no reacciona con el oxígeno gaseoso ni con

Boro (B)

Aluminio (Al)

Galio (Ga)

Indio (In)

Figura 8.16 Elementos del grupo 3A. El bajo punto de fusión del galio (29.8°C) provoca que se funda cuando se sostiene en la palma de la mano.

el agua. El siguiente elemento, el aluminio, forma fácilmente óxido de aluminio cuando se expone al aire:

$$4Al(s) + 3O_2(g) \longrightarrow 2Al_2O_3(s)$$

El aluminio que tiene una capa protectora de óxido de aluminio es menos reactivo que el aluminio elemental. El aluminio sólo forma iones tripositivos. Reacciona con ácido clorhídrico como sigue:

$$2Al(s) + 6H^+ (ac) \longrightarrow 2Al^{3+} (ac) + 3H_2(g)$$

Los demás elementos metálicos del grupo 3A forman tanto iones monopositivos como iones tripositivos. Al moverse hacia abajo del grupo se encuentra que los iones monopositivos son más estables que los iones tripositivos.

Los elementos metálicos del grupo 3A también forman muchos compuestos moleculares. Por ejemplo, el aluminio reacciona con el hidrógeno para formar AlH_3, que se parece al BeH_2 en sus propiedades. (Esto constituye un ejemplo de las relaciones diagonales.) Así, al desplazarnos de izquierda a derecha a lo largo de la tabla periódica, observamos un cambio gradual de carácter metálico a no metálico en los elementos representativos.

Elementos del grupo 4A (ns^2np^2, $n \geq 2$)

El primer miembro del grupo 4A, el carbono, es un no metal y los dos miembros siguientes, silicio y germanio, son metaloides (figura 8.17). Estos elementos no forman compuestos iónicos. Los elementos metálicos de este grupo, estaño y plomo, no reaccionan con agua pero sí con ácidos (ácido clorhídrico, por ejemplo) para liberar hidrógeno gaseoso:

$$Sn(s) + 2H^+ (ac) \longrightarrow Sn^{2+} (ac) + H_2(g)$$
$$Pb(s) + 2H^+ (ac) \longrightarrow Pb^{2+} (ac) + H_2(g)$$

Los elementos del grupo 4A forman compuestos con estados de oxidación +2 y +4. Para el carbono y el silicio, el estado de oxidación +4 es el más estable. Por ejemplo, CO_2 es más estable que CO y SiO_2 es un compuesto estable, en tanto que SiO no existe en condiciones

Carbono (grafito) — Carbono (diamante) — Silicio (Si)

Germanio (Ge) — Estaño (Sn) — Plomo (Pb)

Figura 8.17 Elementos del grupo 4A.

normales; sin embargo, a medida que se desciende en el grupo se invierte la tendencia en estabilidad. En los compuestos del estaño, el estado de oxidación +4 es sólo ligeramente más estable que el estado de oxidación +2. En los compuestos del plomo, el estado de oxidación +2 es, sin duda, el más estable. La configuración electrónica externa del plomo es $6s^26p^2$, y tiende a perder sólo los electrones $6p$ (para formar Pb^{2+}) en vez de perder tanto los electrones $6p$ como los $6s$ (para formar Pb^{4+}).

Elementos del grupo 5A (ns^2np^3, $n \geq 2$)

En el grupo 5A, el nitrógeno y el fósforo son no metales; el arsénico y el antimonio son metaloides, y el bismuto es un metal (figura 8.18). Así, es de esperar una mayor variación en las propiedades dentro del grupo.

El nitrógeno elemental es un gas diatómico (N_2). Forma numerosos óxidos (NO, N_2O, NO_2, N_2O_4 y N_2O_5) de los cuales sólo el N_2O_5 es un sólido; los otros son gases. El nitrógeno tiende a aceptar tres electrones para formar el ion nitruro, N^{3-} (por lo que adquiere la configuración electrónica $1s^22s^22p^6$, que es isoelectrónica del neón). La mayor parte de los nitruros metálicos (Li_3N y Mg_3N_2, por ejemplo) son compuestos iónicos. El fósforo existe como moléculas de P_4. Forma dos óxidos sólidos de fórmulas P_4O_6 y P_4O_{10}. Los oxiácidos importantes, HNO_3 y H_3PO_4, se forman cuando los siguientes óxidos reaccionan con agua:

$$N_2O_5(s) + H_2O(l) \longrightarrow 2HNO_3(ac)$$
$$P_4O_{10}(s) + 6H_2O(l) \longrightarrow 4H_3PO_4(ac)$$

Nitrógeno líquido (N_2)

Fósforo blanco y rojo (P)

Figura 8.18 Elementos del grupo 5A. El nitrógeno molecular es un gas incoloro e inodoro.

Arsénico (As)

Antimonio (Sb)

Bismuto (Bi)

Azufre (S_8) Selenio (Se_8) Telurio (Te)

Figura 8.19 Elementos del grupo 6A: azufre, selenio y telurio. El oxígeno molecular es un gas incoloro e inodoro. El polonio (no se muestra aquí) es radiactivo.

El arsénico, el antimonio y el bismuto tienen estructuras tridimensionales extensas. El bismuto es un metal mucho menos reactivo que los metales de los grupos anteriores.

Elementos del grupo 6A (ns^2np^4, $n \geq 2$)

Los tres primeros miembros del grupo 6A (oxígeno, azufre y selenio) son no metales y los dos últimos (telurio y polonio) son metaloides (figura 8.19). El oxígeno es un gas diatómico; el azufre y el selenio elementales tienen la fórmula molecular S_8 y Se_8, respectivamente; el telurio y el polonio poseen estructuras tridimensionales más extensas. (El polonio es un elemento radiactivo difícil de estudiar en el laboratorio.) El oxígeno tiende a aceptar dos electrones para formar el ion óxido (O^{2-}) en muchos compuestos iónicos. El azufre, el selenio y el telurio también forman aniones dinegativos (S^{2-}, Se^{2-} y Te^{2-}). Los elementos de este grupo (en especial el oxígeno) forman una gran cantidad de compuestos moleculares con los no metales. Los compuestos importantes del azufre son SO_2, SO_3 y H_2S. El compuesto comercial del azufre más importante es el ácido sulfúrico, que se forma cuando el trióxido de azufre reacciona con agua:

$$SO_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_4(ac)$$

Elementos del grupo 7A (ns^2np^5, $n \geq 2$)

Todos los halógenos son no metales con la fórmula general X_2, donde X representa un elemento halógeno (figura 8.20). Debido a su gran reactividad, los halógenos nunca se encuentran en estado elemental en la naturaleza. (El último miembro del grupo 7A, el ástato, es un elemento

Figura 8.20 Elementos del grupo 7A: cloro, bromo y yodo. El flúor es un gas amarillo verdoso que ataca por lo general el vidrio ordinario. El ástato es radiactivo.

radiactivo. Poco se sabe acerca de sus propiedades.) El flúor es tan reactivo que reacciona con agua para generar oxígeno:

$$2F_2(g) + 2H_2O(l) \longrightarrow 4HF(ac) + O_2(g)$$

En realidad, la reacción entre el flúor molecular y el agua es muy compleja; los productos formados dependen de las condiciones de la reacción. La reacción mostrada aquí es uno de varios posibles cambios.

Los halógenos tienen altas energías de ionización y gran afinidad electrónica. Los aniones derivados de los halógenos (F^-, Cl^-, Br^- e I^-) se denominan *halogenuros*. Son isoelectrónicos con los gases nobles que se localizan a su derecha en la tabla periódica. Por ejemplo, el F^- es isoelectrónico con el Ne; el Cl^- con el Ar, y así sucesivamente. La mayoría de los halogenuros de los metales alcalinos y alcalinotérreos son compuestos iónicos. Los halógenos también forman muchos compuestos moleculares, entre ellos mismos (como ICl y BrF_3) y con elementos no metálicos de otros grupos (como NF_3, PCl_5 y SF_6). Los halógenos reaccionan con hidrógeno para formar halogenuros de hidrógeno:

$$H_2(g) + X_2(g) \longrightarrow 2HX(g)$$

Esta reacción es explosiva cuando se utiliza flúor, pero se vuelve cada vez menos violenta según se sustituye por cloro, bromo y yodo. Los halogenuros de hidrógeno se disuelven en agua para formar los ácidos halogenhídricos. El ácido fluorhídrico (HF) es un ácido débil (es decir, es un electrólito débil) pero los otros ácidos halogenhídricos (HCl, HBr y HI) son ácidos fuertes (electrólitos fuertes).

Elementos del grupo 8A (ns^2np^6, $n \geq 2$)

Todos los gases nobles existen como especies monoatómicas (figura 8.21). Sus átomos tienen llenos por completo los subniveles externos *ns* y *np*, lo que les confiere una gran estabilidad (el helio es $1s^2$). Las energías de ionización de los elementos del grupo 8A se encuentran entre las más altas de todos los elementos y no tienden a aceptar más electrones. Durante años, a estos elementos se les llamó gases inertes por su falta de reactividad. Hasta 1963 nadie había logrado preparar un compuesto que contuviera alguno de estos elementos. El químico británi-

Helio (He) Neón (Ne) Argón (Ar) Kriptón (Kr) Xenón (Xe)

Figura 8.21 Todos los gases nobles son incoloros e inodoros. Estas imágenes muestran los colores emitidos por los gases en un tubo de descarga.

a)

b)

Figura 8.22 *a*) Xenón gaseoso (incoloro) y PtF_6 (gas rojo) separados uno de otro. *b*) Cuando se permite que los dos gases se mezclen, se forma un compuesto sólido amarillo-naranja. Observe que el producto fue originalmente etiquetado con una fórmula incorrecta $XePtF_6$.

co Neil Bartlett[5] cambió la visión de los químicos respecto de estos elementos cuando expuso el xenón frente al hexafluoruro de platino, un reactivo oxidante fuerte, y tuvo lugar la siguiente reacción (figura 8.22):

$$Xe(g) + 2PtF_6(g) \longrightarrow XeF^+ \, Pt_2F_{11}^- \, (s)$$

En 2000, los químicos prepararon un compuesto que contenía argón (HArF), el cual sólo es estable a muy bajas temperaturas.

Desde entonces se han preparado numerosos compuestos de xenón (XeF_4, XeO_3, XeO_4, $XeOF_4$) y unos cuantos compuestos del kriptón (KrF_2, por ejemplo) (figura 8.23). Sin embargo, a pesar del gran interés por la química de los gases nobles, sus compuestos no tienen aplicación industrial y no están implicados en procesos biológicos naturales. No se conocen compuestos con helio ni con neón.

Comparación de los elementos del grupo 1A con los del grupo 1B

Cuando comparamos los elementos del grupo 1A (metales alcalinos) con los elementos del grupo 1B (cobre, plata y oro), llegamos a una conclusión interesante. A pesar de que los metales de estos dos grupos tienen configuraciones electrónicas externas semejantes, con un electrón en el orbital *s* externo, sus propiedades químicas son muy diferentes.

Los valores de la primera energía de ionización para Cu, Ag y Au son 745 kJ/mol, 731 kJ/mol y 890 kJ/mol, respectivamente. Debido a que estos valores son considerablemente mayores que los de los metales alcalinos (vea la tabla 8.2), los elementos del grupo 1B son mucho menos reactivos. Los altos valores de la energía de ionización de los elementos del grupo 1B se deben al apantallamiento incompleto del núcleo por los electrones *d* internos (en comparación con el apantallamiento más eficaz de las capas llenas con configuración de gas noble). Como consecuencia, los electrones *s* externos de estos elementos son atraídos con más fuerza por el núcleo. De hecho, el cobre, la plata y el oro son tan poco reactivos que por lo general se encuentran sin combinar en estado natural. La poca reactividad y lo raro que resultan estos metales han hecho que tengan gran valor en la manufactura de monedas y joyería. Por esta razón estos metales también reciben el nombre de "metales de acuñar". La diferencia en las propiedades químicas entre los elementos del grupo 2A (los metales alcalinotérreos) y los metales del grupo 2B (zinc, cadmio y mercurio) se explica de manera semejante.

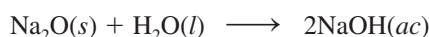
Figura 8.23 Cristales de tetrafluoruro de xenón (XeF_4).

[5] Neil Bartlett (1932-2008). Químico Inglés. El trabajo de Bartlett está basado principalmente en la preparación y el estudio de compuestos con estados de oxidación poco comunes y en la química del estado sólido.

Propiedades de los óxidos a lo largo de un periodo

Una manera de comparar las propiedades de los elementos representativos a lo largo de un periodo es examinando las propiedades de una serie de compuestos semejantes. Debido a que el oxígeno se combina con casi todos los elementos, se compararán las propiedades de los óxidos de los elementos del tercer periodo para ver cómo difieren los metales de los metaloides y de los no metales. Algunos elementos del tercer periodo (P, S y Cl) forman varios tipos de óxidos, pero para simplificar sólo tomaremos en cuenta aquellos óxidos en los que los elementos tengan el mayor estado de oxidación. En la tabla 8.4 se presentan algunas características generales de estos óxidos. Como vimos antes, el oxígeno tiende a formar el ion óxido. Esta tendencia se favorece en gran medida cuando el oxígeno se combina con metales que poseen bajos valores de energía de ionización, como los del grupo 1A, del grupo 2A y el aluminio. De este modo, Na_2O, MgO y Al_2O_3 son compuestos iónicos, como lo indican sus puntos de fusión y ebullición. Tienen estructuras tridimensionales extensas en las que cada catión está rodeado por un número específico de aniones y viceversa. Como la energía de ionización de los elementos aumenta de izquierda a derecha, el carácter molecular de los óxidos que se forman lo hace en el mismo sentido. El silicio es un metaloide; su óxido (SiO_2) también forma una gran red tridimensional, a pesar de que no hay iones presentes. Los óxidos del fósforo, azufre y cloro son compuestos moleculares constituidos por pequeñas unidades discretas. Las débiles atracciones entre estas moléculas tienen como resultado bajos puntos de fusión y de ebullición.

La mayor parte de los óxidos se clasifican como ácidos o básicos, dependiendo de si producen ácidos o bases cuando se disuelven en agua o si reaccionan como ácidos o como bases en ciertos procesos. Algunos óxidos son ***anfóteros***, lo que significa que *tienen propiedades tanto ácidas como básicas*. Los óxidos de los dos primeros elementos del tercer periodo, Na_2O y MgO, son óxidos básicos. Por ejemplo, Na_2O reacciona con agua para formar hidróxido de sodio, que es una base:

$$Na_2O(s) + H_2O(l) \longrightarrow 2NaOH(ac)$$

El óxido de magnesio es bastante insoluble; no reacciona con el agua en forma apreciable. Sin embargo, reacciona con ácidos de modo que recuerda a una reacción ácido-base:

$$MgO(s) + 2HCl(ac) \longrightarrow MgCl_2(ac) + H_2O(l)$$

Observe que los productos de esta reacción son una sal ($MgCl_2$) y agua, que son los productos usuales en una neutralización ácido-base.

El óxido de aluminio es todavía menos soluble que el óxido de magnesio; tampoco reacciona con el agua. Sin embargo, exhibe propiedades básicas cuando reacciona con ácidos:

$$Al_2O_3(s) + 6HCl(ac) \longrightarrow 2AlCl_3(ac) + 3H_2O(l)$$

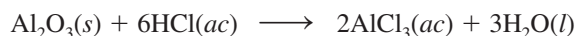



TABLA 8.4 Algunas propiedades de los óxidos de los elementos del tercer periodo

	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_4O_{10}	SO_3	Cl_2O_7
Tipo de compuesto	← Iónico →			← Molecular →			
Estructura	← Tridimensional extensa →			← Unidades moleculares discretas →			
Punto de fusión (°C)	1 275	2 800	2 045	1 610	580	16.8	–91.5
Punto de ebullición (°C)	?	3 600	2 980	2 230	?	44.8	82
Naturaleza ácido-base	Básico	Básico	Anfótero	← Ácido →			

También exhibe propiedades ácidas cuando reacciona con bases:

Observe que esta neutralización ácido-base produce una sal pero no forma agua.

$$Al_2O_3(s) + 2NaOH(ac) + 3H_2O(l) \longrightarrow 2NaAl(OH)_4(ac)$$

Así, el Al_2O_3 se clasifica como un óxido anfótero porque expresa ambas propiedades, ácidas y básicas. Otros óxidos anfóteros son ZnO, BeO y Bi_2O_3.

El dióxido de silicio es insoluble en agua y no reacciona con ella. Sin embargo, tiene propiedades ácidas porque reacciona con bases concentradas:

$$SiO_2(s) + 2NaOH(ac) \longrightarrow Na_2SiO_3(ac) + H_2O(l)$$

Por esta razón, las bases fuertes, en disolución acuosa concentrada, como NaOH(*ac*) no deben almacenarse en recipientes de vidrio Pyrex, porque está fabricado con SiO_2.

Los óxidos de los elementos restantes del tercer periodo son ácidos. Reaccionan con agua para formar ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ácido perclórico ($HClO_4$):

$$P_4O_{10}(s) + 6H_2O\ (l) \longrightarrow 4H_3PO_4\ (ac)$$
$$SO_3(g) + H_2O\ (l) \longrightarrow H_2SO_4\ (ac)$$
$$Cl_2O_7(l) + H_2O\ (l) \longrightarrow 2HClO_4\ (ac)$$

Ciertos óxidos, como CO y NO, son neutros, es decir, no reaccionan con agua para producir una disolución ácida o básica. En general, los óxidos que contienen elementos no metálicos no son básicos.

Este breve análisis de los óxidos de los elementos del tercer periodo muestra que a medida que disminuye el carácter metálico de los elementos, de izquierda a derecha a lo largo del periodo, sus óxidos cambian de básicos a anfóteros y a ácidos. Los óxidos metálicos por lo general son básicos y la mayoría de los óxidos de los no metales son ácidos. Las propiedades intermedias de los óxidos (como lo exponen los óxidos anfóteros) las presentan los elementos cuyas posiciones son intermedias dentro del periodo. Observe también que, debido a que el carácter metálico aumenta de arriba abajo dentro de un grupo de los elementos representativos, se espera que los óxidos de los elementos con mayor número atómico sean más básicos que los óxidos de los elementos más ligeros. Y así sucede en realidad.

EJEMPLO 8.6

Clasifique los siguientes óxidos como ácidos, básicos o anfóteros: *a*) Rb_2O, *b*) BeO, *c*) As_2O_5.

Estrategia ¿Qué tipo de elementos forman óxidos ácidos?, ¿óxidos básicos?, ¿óxidos anfóteros?

Solución *a*) Debido a que el rubidio es un metal alcalino, esperamos que el Rb_2O sea un óxido básico.

b) El berilio es un metal alcalinotérreo. Sin embargo, debido a que es el primer miembro del grupo 2A, esperamos que de alguna manera difiera con respecto de los otros miembros del grupo. En el texto vimos que el Al_2O_3 es anfótero. Debido a que el berilio y el aluminio tienen relación diagonal, el BeO se parece al Al_2O_3 en cuanto a sus propiedades. Resulta que el BeO es también un óxido anfótero.

c) Debido a que el arsénico es un no metal, esperamos que el As_2O_5 sea un óxido ácido.

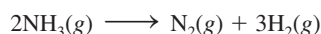
Problema similar: 8.72.

Ejercicio de práctica Clasifique los siguientes óxidos como ácidos, básicos o anfóteros: *a*) ZnO, *b*) P_4O_{10}, *c*) CaO.

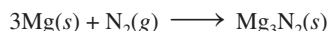
QUÍMICA en acción

El descubrimiento de los gases nobles

A finales de 1800, John William Strutt, tercer barón de Rayleigh, profesor de física en el laboratorio Cavendish, en Cambridge, Inglaterra, determinó con exactitud las masas atómicas de un gran número de elementos, pero obtuvo un extraño resultado con el nitrógeno. Uno de sus métodos para preparar nitrógeno consistía en la descomposición térmica del amoniaco:

$$2NH_3(g) \longrightarrow N_2(g) + 3H_2(g)$$

Otro método consistía en empezar con aire, al cual le quitaba el oxígeno, el dióxido de carbono y el vapor de agua. Invariablemente, el nitrógeno que obtenía a partir de aire era un poco más denso (alrededor de 0.5%) que el que obtenía a partir del amoniaco.

El trabajo de lord Rayleigh llamó la atención de sir William Ramsay, profesor de química del University College de Londres. En 1898, Ramsay hizo pasar una corriente de nitrógeno, que obtuvo a partir del aire siguiendo el procedimiento de Rayleigh, sobre magnesio caliente al rojo para convertirlo al nitruro de magnesio:

$$3Mg(s) + N_2(g) \longrightarrow Mg_3N_2(s)$$

Una vez que todo el nitrógeno había reaccionado con el magnesio, Ramsay se encontró con un gas desconocido que no había reaccionado.

Con la ayuda de sir William Crookes, el inventor del tubo de descargas, Ramsay y lord Rayleigh encontraron que el espectro de emisión de dicho gas no correspondía con el de ningún elemento conocido. ¡El gas era un elemento nuevo! Determinaron que su masa atómica era de 39.95 uma y le llamaron argón, que proviene del griego y significa "el perezoso".

Una vez descubierto el argón, rápidamente se identificaron otros gases nobles. También en 1898 Ramsay había aislado helio a partir de minerales de uranio (vea la sección Misterio de la química en la página 320). A partir de las masas atómicas del helio y del argón, de su falta de reactividad química y de su conocimiento de la tabla periódica, Ramsay estaba seguro de que había otros gases inertes y que todos debían ser miembros del mismo grupo. Él y un estudiante, Morris Travers, se dedicaron a encontrar los gases desconocidos. Utilizaron un congelador para producir, primero, aire líquido. Aplicaron la técnica de *destilación fraccionada*, permitieron que el aire líquido se calentara gradualmente y separaron los componentes cuyo punto de ebullición se alcanzaba a diferentes temperaturas. De esta forma analizaron e identificaron tres elementos nuevos, neón, kriptón y xenón, en un periodo de sólo tres meses. ¡Tres nuevos elementos en tres meses es una marca que jamás se podrá romper!

El descubrimiento de los gases nobles ayudó a completar la tabla periódica. Sus masas atómicas sugerían que estos elementos debían colocarse a la derecha de los halógenos. La discrepancia aparente respecto de la posición del argón fue resuelta por Moseley, como ya se analizó antes en este capítulo.

El último miembro de los gases nobles, el radón, fue descubierto por el químico alemán Frederick Dorn en 1900. El descubrimiento del radón, un elemento radiactivo y el gas elemental más pesado que se conoce, no sólo completó los elementos del grupo 8A; también ayudó a entender mejor la naturaleza de la desintegración radiactiva y la transmutación de los elementos.

Lord Rayleigh y Ramsay ganaron el premio Nobel en 1904 por el descubrimiento del argón. Lord Rayleigh recibió el premio de Física y Ramsay el de Química.

Sir William Ramsay (1852-1916).

Ecuaciones básicas

$Z_{efect} = Z - \sigma$ (8.2) Definición de carga nuclear efectiva.

Resumen de conceptos

1. Los químicos del siglo XIX desarrollaron la tabla periódica acomodando los elementos en orden creciente de sus masas atómicas. Se resolvieron algunas discrepancias de las primeras versiones de la tabla periódica acomodando los elementos en orden creciente de sus números atómicos.
2. La configuración electrónica determina las propiedades de los elementos. La tabla periódica moderna clasifica los elementos de acuerdo con sus números atómicos y también según su configuración electrónica. La configuración de los electrones de valencia afecta de manera directa las propiedades de los átomos de los elementos representativos.
3. Las variaciones periódicas de las propiedades físicas de los elementos reflejan diferencias en la estructura atómica. El carácter metálico de los elementos disminuye a lo largo de un periodo: empieza con metales, continúa con metaloides y termina con no metales; además, aumenta de arriba abajo dentro de un grupo específico de elementos representativos.
4. El radio atómico varía periódicamente con la posición de los elementos en la tabla periódica. Disminuye de izquierda a derecha y aumenta de arriba abajo.
5. La energía de ionización es una medida de la tendencia de un átomo a evitar la pérdida de un electrón. A mayor energía de ionización, es mayor la fuerza de atracción del núcleo sobre el electrón. La afinidad electrónica es una medida de la tendencia de un átomo a ganar un electrón. Cuanto más positivo sea el valor de la afinidad electrónica, mayor la tendencia del átomo a ganar un electrón. Por lo general, los metales tienen bajas energías de ionización, y los no metales altas afinidades electrónicas.
6. Los gases nobles son muy estables debido a que sus subniveles externos *ns* y *np* están completamente llenos. Los metales de los elementos representativos (de los grupos 1A, 2A y 3A) tienden a perder electrones hasta que sus cationes se vuelven isoelectrónicos con el gas noble que los precede en la tabla periódica. Los no metales de los grupos 5A, 6A y 7A tienden a aceptar electrones hasta que sus aniones se vuelven isoelectrónicos con el gas noble que les sigue en la tabla periódica.

Términos básicos

Preguntas y problemas

Desarrollo de la tabla periódica

Preguntas de repaso

8.1 Describa brevemente la importancia de la tabla periódica de Mendeleev.

8.2 ¿Cuál fue la contribución de Moseley a la tabla periódica moderna?

8.3 Describa los lineamientos generales de la tabla periódica moderna.

8.4 ¿Cuál es la relación más importante entre los elementos de un mismo grupo en la tabla periódica?

Clasificación periódica de los elementos

Preguntas de repaso

8.5 ¿Cuáles de los siguientes elementos son metales, cuáles no metales y cuáles metaloides?: As, Xe, Fe, Li, B, Cl, Ba, P, I, Si.

8.6 Compare las propiedades físicas y químicas de los metales y de los no metales.

8.7 Dibuje un esquema general de una tabla periódica (no se requieren detalles). Indique dónde se localizan los metales, los no metales y los metaloides.

8.8 ¿Qué es un elemento representativo? Proporcione nombre y símbolo de cuatro elementos representativos.

8.9 Sin consultar la tabla periódica, escriba el nombre y el símbolo de un elemento de cada uno de los siguientes grupos: 1A, 2A, 3A, 4A, 5A, 6A, 7A, 8A y de los metales de transición.

8.10 Indique si los siguientes elementos existen como especies atómicas, como especies moleculares o formando grandes estructuras tridimensionales, en su estado más estable a 25°C y 1 atm y escriba la fórmula empírica o molecular de cada uno: fósforo, yodo, magnesio, neón, carbono, azufre, cesio y oxígeno.

8.11 A una persona se le proporciona un sólido oscuro, brillante y se le pide que determine si se trata de yodo o de un elemento metálico. Sugiera una prueba que no destruya la muestra, que permita responder correctamente.

8.12 ¿Qué son electrones de valencia? Para los elementos representativos, el número de electrones de valencia de un elemento es igual al número del grupo al que pertenece. Demuestre que esto se cumple para los siguientes elementos: Al, Sr, K, Br, P, S, C.

8.13 Escriba la configuración electrónica externa de: *a*) los metales alcalinos, *b*) los metales alcalinotérreos, *c*) los halógenos, *d*) los gases nobles.

8.14 Utilizando los elementos de la primera serie de transición (desde Sc hasta Cu) como ejemplo, muestre las características de las configuraciones electrónicas de los metales de transición.

8.15 Las configuraciones electrónicas de los iones derivados de elementos representativos siguen un patrón común. ¿En qué consiste ese patrón y cómo se relaciona con la estabilidad de estos iones?

8.16 ¿Qué significa cuando se dice que dos iones o un átomo y un ion son isoelectrónicos?

8.17 ¿Por qué es errónea la afirmación "los átomos del elemento X son isoelectrónicos con los átomos del elemento Y"?

8.18 Proporcione tres ejemplos de iones de metales de la primera serie de transición (desde Sc hasta Cu) cuya configuración electrónica esté representada por el argón como núcleo de gas noble.

Problemas

8.19 En la tabla periódica, el elemento hidrógeno algunas veces se agrupa con los metales alcalinos (como en este texto) y otras veces con los halógenos. Explique por qué el hidrógeno se puede parecer a los elementos del grupo 1A y a los del grupo 7A.

8.20 Un átomo neutro de cierto elemento tiene 17 electrones. Sin consultar la tabla periódica: *a*) escriba la configuración electrónica del estado fundamental del elemento, *b*) clasifique al elemento, *c*) determine si los átomos de dicho elemento son diamagnéticos o paramagnéticos.

8.21 Agrupe las siguientes configuraciones electrónicas en parejas que representen átomos con propiedades químicas semejantes:

a) $1s^22s^22p^63s^2$
b) $1s^22s^22p^3$
c) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^6$
d) $1s^22s^2$
e) $1s^22s^22p^6$
f) $1s^22s^22p^63s^23p^3$

8.22 Agrupe las siguientes configuraciones electrónicas en parejas que representen átomos con propiedades químicas semejantes:

a) $1s^22s^22p^5$
b) $1s^22s^1$
c) $1s^22s^22p^6$
d) $1s^22s^22p^63s^23p^5$
e) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^1$
f) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^6$

8.23 Sin consultar la tabla periódica, escriba la configuración electrónica de los elementos cuyos números atómicos son los siguientes: *a*) 9, *b*) 20, *c*) 26, *d*) 33. Clasifique dichos elementos.

8.24 Especifique el grupo de la tabla periódica en el que se encuentra cada uno de los siguientes elementos: *a*) $[Ne]3s^1$, *b*) $[Ne]3s^2\,3p^3$, *c*) $[Ne]3s^2\,3p^6$, *d*) $[Ar]4s^2\,3d^8$.

8.25 Un ion M^{2+} derivado de un metal de la primera serie de transición tiene cuatro electrones en el subnivel 3*d*. ¿Cuál elemento podría ser M?

8.26 Un ion metálico con una carga neta de +3 tiene cinco electrones en el subnivel 3*d*. Identifique el metal.

8.27 Escriba la configuración electrónica en el estado fundamental de cada uno de los siguientes iones: *a*) Li^+, *b*) H^-, *c*) N^{3-}, *d*) F^-, *e*) S^{2-}, *f*) Al^{3+}, *g*) Se^{2-}, *h*) Br^-, *i*) Rb^+, *j*) Sr^{2+}, *k*) Sn^{2+}, *l*) Te^{2-}, *m*) Ba^{2+}, *n*) Pb^{2+}, *o*) In^{3+}, *p*) Tl^+, *q*) Tl^{3+}.

8.28 Escriba la configuración electrónica en el estado fundamental de los siguientes iones, los cuales tienen una función importante en los procesos bioquímicos del cuerpo humano: *a*) Na^+, *b*) Mg^{2+}, *c*) Cl^-, *d*) K^+, *e*) Ca^{2+}, *f*) Fe^{2+}, *g*) Cu^{2+}, *h*) Zn^{2+}.

8.29 Escriba la configuración electrónica en el estado fundamental de los siguientes metales de transición: *a*) Sc^{3+}, *b*) Ti^{4+}, *c*) V^{5+}, *d*) Cr^{3+}, *e*) Mn^{2+}, *f*) Fe^{2+}, *g*) Fe^{3+}, *h*) Co^{2+}, *i*) Ni^{2+}, *j*) Cu^+, *k*) Cu^{2+}, *l*) Ag^+, *m*) Au^+, *n*) Au^{3+}, *o*) Pt^{2+}.

8.30 Nombre los iones con carga +3 que tienen las siguientes configuraciones electrónicas: *a*) $[Ar]3d^3$, *b*) [Ar], *c*) $[Kr]4d^6$, *d*) $[Xe]4f^{14}5d^6$.

8.31 ¿Cuáles de las siguientes especies son isoelectrónicas entre sí? C, Cl^-, Mn^{2+}, B^-, Ar, Zn, Fe^{3+}, Ge^{2+}.

8.32 Agrupe las especies que son isoelectrónicas: Be^{2+}, F^-, Fe^{2+}, N^{3-}, He, S^{2-}, Co^{3+}, Ar.

Variaciones periódicas de las propiedades físicas

Preguntas de repaso

8.33 Defina radio atómico. ¿Tiene un significado preciso el tamaño de un átomo?

8.34 ¿Cómo cambia el radio atómico: *a*) de izquierda a derecha a lo largo de un periodo y *b*) de arriba abajo dentro de un grupo?

8.35 Defina radio iónico. ¿Cómo cambia el tamaño cuando un átomo se convierte en: *a*) un anión y *b*) un catión?

8.36 Explique por qué, para iones isoelectrónicos, los aniones son mayores que los cationes.

Problemas

8.37 Con base en la posición en la tabla periódica, seleccione el átomo de mayor radio atómico en cada uno de los siguientes pares: *a*) Na, Cs; *b*) Be, Ba; *c*) N, Sb; *d*) F, Br; *e*) Ne, Xe.

8.38 Acomode los siguientes átomos en orden decreciente de su radio atómico: Na, Al, P, Cl, Mg.

8.39 ¿Cuál es el átomo más grande del grupo 4A?

8.40 ¿Cuál es el átomo más pequeño del grupo 7A?

8.41 ¿Por qué el radio del átomo del litio es bastante mayor que el radio de un átomo de hidrógeno?

8.42 Utilizando el segundo periodo de la tabla periódica como ejemplo, demuestre que el tamaño de los átomos disminuye según se avanza de izquierda a derecha. Explique esta tendencia.

8.43 En cada uno de los siguientes pares, indique cuál especie será menor: *a*) Cl o Cl^-, *b*) Na o Na^+, *c*) O^{2-} o S^{2-}, *d*) Mg^{2+} o Al^{3+}, *e*) Au^+ o Au^{3+}.

8.44 Acomode los siguientes iones en orden creciente de radio iónico: N^{3-}, Na^+, F^-, Mg^{2+}, O^{2-}.

8.45 Explique cuál de los siguientes cationes es mayor y por qué: Cu^+ o Cu^{2+}.

8.46 Explique cuál de los siguientes aniones es mayor y por qué: Se^{2-} o Te^{2-}.

8.47 Indique el estado físico (gaseoso, líquido o sólido) de los elementos representativos del cuarto periodo (K, Ca, Ga, Ge, As, Se, Br) a 1 atm y 25°C.

8.48 Los puntos de ebullición del neón y del kriptón son –245.9°C y –152.9°C, respectivamente. Con estos datos calcule el punto de ebullición del argón.

Energía de ionización

Preguntas de repaso

8.49 Defina energía de ionización. En general las energías de ionización se miden cuando los átomos están en estado gaseoso. ¿Por qué? ¿Por qué la segunda energía de ionización siempre es mayor que la primera energía de ionización para cualquier elemento?

8.50 Dibuje un esquema de la tabla periódica y muestre las tendencias de la primera energía de ionización de los elementos en un grupo y en un periodo. ¿Qué tipo de elemento tiene las mayores energías de ionización y qué tipo de elemento tiene las menores energías de ionización?

Problemas

8.51 Acomode los siguientes elementos en orden creciente con respecto a la primera energía de ionización: Na, Cl, Al, S y Cs.

8.52 Acomode los siguientes elementos en orden creciente con respecto a la primera energía de ionización: F, K, P, Ca y Ne.

8.53 Utilice el tercer periodo de la tabla periódica como ejemplo para indicar el cambio en la primera energía de ionización de los elementos al avanzar de izquierda a derecha. Explique esta tendencia.

8.54 En general, la energía de ionización aumenta de izquierda a derecha a lo largo de determinado periodo. Sin embargo, el aluminio tiene una energía de ionización menor que el magnesio. Explique por qué.

8.55 La primera y la segunda energías de ionización del K son 419 kJ/mol y 3 052 kJ/mol y las del Ca son 590 kJ/mol y 1 145 kJ/mol, respectivamente. Compare los valores y comente las diferencias.

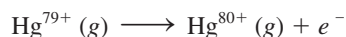
8.56 Dos átomos tienen las siguientes configuraciones electrónicas $1s^22s^22p^6$ y $1s^22s^22p^63s^1$. La primera energía de ionización de uno de ellos es 2 080 kJ/mol, y la del otro es 496 kJ/mol. Asigne cada uno de los valores de energía de ionización a cada una de las configuraciones electrónicas proporcionadas. Justifique la elección.

8.57 Un ion hidrogenoide es el que sólo contiene un electrón. La energía del electrón en un ion hidrogenoide está dada por

$$E_n = -(2.18 \times 10^{-18}\ \text{J})Z^2\left(\frac{1}{n^2}\right)$$

donde *n* es el número cuántico principal y *Z* es el número atómico del elemento. Calcule la energía de ionización (en kJ/mol) del ion He^+.

8.58 El plasma es un estado de la materia que consiste en iones positivos gaseosos y electrones. En el estado de plasma, un átomo de mercurio puede perder sus 80 electrones y existir como Hg^{80+}. Utilice la ecuación del problema 8.57 y calcule la energía requerida para el último paso de ionización, es decir

$$Hg^{79+}(g) \longrightarrow Hg^{80+}(g) + e^-$$

Afinidad electrónica

Preguntas de repaso

8.59 *a*) Defina afinidad electrónica. *b*) Las mediciones de la afinidad electrónica se efectúan en átomos en estado gaseoso. ¿Por qué? *c*) La energía de ionización siempre es una cantidad positiva, en tanto que la afinidad electrónica puede ser positiva o negativa. Explique por qué.

8.60 Explique las tendencias en la afinidad electrónica desde el aluminio hasta el cloro (vea la tabla 8.3).

Problemas

8.61 Acomode los elementos de cada uno de los siguientes grupos en orden creciente de la afinidad electrónica más positiva: *a*) Li, Na, K; *b*) F, Cl, Br, I; *c*) O, Si, P, Ca, Ba.

8.62 Especifique cuál de los siguientes elementos se esperaría que tuviera mayor afinidad electrónica y cuál la menor: He, K, Co, S, Cl.

8.63 Considerando los valores de afinidad electrónica de los metales alcalinos, ¿sería posible que estos metales formaran un anión M^-, donde M representa un metal alcalino?

8.64 Explique por qué los metales alcalinos tienen mayor afinidad por los electrones que los metales alcalinotérreos.

Variación de las propiedades químicas de los elementos representativos

Preguntas de repaso

8.65 ¿Qué significa relaciones diagonales? Indique dos pares de elementos que presenten esta relación.

8.66 ¿Cuáles elementos tienen mayor probabilidad de formar óxidos ácidos? ¿Y óxidos básicos? ¿Y óxidos anfóteros?

Problemas

8.67 Utilice los metales alcalinos y los metales alcalinotérreos como ejemplos para ilustrar cómo es posible predecir las propiedades químicas de los elementos sólo a partir de su configuración electrónica.

8.68 Con base en el conocimiento de la química de los metales alcalinos, intuya algunas de las propiedades químicas del francio, el último miembro del grupo.

8.69 Como grupo, los gases nobles son muy estables químicamente (sólo se conocen compuestos de Kr y de Xe). Use los conceptos de apantallamiento y carga nuclear efectiva para explicar por qué los gases nobles tienden a no ceder ni a aceptar electrones adicionales.

8.70 ¿Por qué los elementos del grupo 1B son más estables que los del grupo 1A a pesar de que ambos parecen tener la misma configuración electrónica externa, ns^1, donde n es el número cuántico principal del último nivel?

8.71 ¿Cómo cambian las propiedades de los óxidos al avanzar de izquierda a derecha a lo largo de un periodo? ¿Y de arriba abajo dentro de un grupo específico?

8.72 Escriba ecuaciones balanceadas para la reacción entre cada uno de los siguientes óxidos y agua: *a*) Li_2O, *b*) CaO, *c*) SO_3.

8.73 Escriba las fórmulas y nombre los compuestos binarios de hidrógeno y los elementos del segundo periodo (del Li hasta el F). Describa cómo cambian las propiedades físicas y químicas de estos compuestos de izquierda a derecha a lo largo del periodo.

8.74 ¿Cuál óxido es más básico, MgO o BaO? ¿Por qué?

Problemas adicionales

8.75 Determine si cada una de las siguientes propiedades de los elementos representativos en general aumenta o disminuye: *a*) de izquierda a derecha a lo largo de un periodo y *b*) de arriba abajo dentro de un grupo: carácter metálico, tamaño atómico, energía de ionización, acidez de los óxidos.

8.76 Consulte la tabla periódica y nombre: *a*) el elemento halógeno del cuarto periodo, *b*) un elemento semejante al fósforo respecto de sus propiedades químicas, *c*) el metal más reactivo del quinto periodo, *d*) un elemento que tenga un número atómico menor que 20 y que sea semejante al estroncio.

8.77 Escriba las ecuaciones que representen los siguientes procesos:

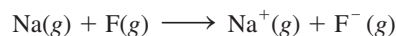
a) La afinidad electrónica de S^-.

b) La tercera energía de ionización del titanio.

c) La afinidad electrónica de Mg^{2+}.

d) La energía de ionización de O^{2-}.

8.78 Calcule el cambio de energía (en kJ/mol) para la reacción

$$Na(g) + F(g) \longrightarrow Na^+(g) + F^-(g)$$

¿Esta reacción es endotérmica o exotérmica?

8.79 Escriba la fórmula empírica (o molecular) de los compuestos que forman los elementos del tercer periodo (del sodio al cloro) con: *a*) oxígeno molecular y *b*) cloro molecular. En cada caso, indique si se espera que el compuesto tenga carácter iónico o molecular.

8.80 El elemento M es un metal brillante y muy reactivo (punto de fusión 63°C); el elemento X es un no metal muy reactivo (punto de fusión −7.2°C). Reaccionan entre sí para formar un compuesto de fórmula empírica MX, sólido incoloro, quebradizo que se funde a 734°C. Cuando se disuelve en agua o se encuentra fundido, la sustancia conduce la electricidad. Cuando se burbujea cloro gaseoso en una disolución acuosa que contiene MX, se produce un líquido café rojizo y se forman iones Cl^-. A partir de estas observaciones, identifique M y X. (Puede ser necesario consultar un manual de química para los valores de los puntos de fusión.)

8.81 Relacione cada uno de los elementos de la derecha con la descripción de la izquierda:

a) Líquido rojo oscuro	Calcio (Ca)
b) Gas incoloro que arde en oxígeno gaseoso	Oro (Au)
	Hidrógeno (H_2)
c) Metal reactivo que reacciona con el agua	Argón (Ar)
	Bromo (Br_2)
d) Metal brillante utilizado en joyería	
e) Gas inerte	

8.82 Acomode las siguientes especies en parejas isoelectrónicas: O^+, Ar, S^{2-}, Ne, Zn, Cs^+, N^{3-}, As^{3+}, N, Xe.

8.83 ¿En cuál de los siguientes conjuntos están escritas las especies en orden decreciente del tamaño de su radio? *a*) Be, Mg, Ba, *b*) N^{3-}, O^{2-}, F^-, *c*) Tl^{3+}, Tl^{2+}, Tl^+.

8.84 ¿Cuál de las siguientes propiedades muestra una clara variación periódica? *a*) primera energía de ionización,

b) masa molar de los elementos, *c*) número de isótopos de un elemento, *d*) radio atómico.

8.85 Cuando se burbujea dióxido de carbono en una disolución clara de hidróxido de calcio, la disolución se vuelve lechosa. Escriba una ecuación para la reacción y explique cómo muestra esta reacción que el CO_2 es un óxido ácido.

8.86 A una persona se le proporcionan cuatro sustancias: un líquido rojo fumante, un sólido oscuro de apariencia metálica, un gas de color amarillo pálido y un gas de color verde que ataca al vidrio. Se le informa que dichas sustancias son los primeros cuatro miembros del grupo 7A, los halógenos. Nombre cada uno.

8.87 Mencione tres propiedades que indiquen la semejanza química de cada uno de los siguientes pares de elementos: *a*) sodio y potasio y *b*) cloro y bromo.

8.88 Mencione el nombre del elemento que forma compuestos, en las condiciones apropiadas, con todos los elementos de la tabla periódica excepto con He, Ne y Ar.

8.89 Explique por qué la primera afinidad electrónica del azufre es de 200 kJ/mol pero la segunda es de –649 kJ/mol.

8.90 El ion H^- y el átomo de He tienen dos electrones 1*s* cada uno. ¿Cuál de las dos especies es más grande? Explique.

8.91 Prediga los productos de cada uno de los siguientes óxidos con agua: Na_2O, BaO, CO_2, N_2O_5, P_4O_{10}, SO_3. Escriba una ecuación para cada reacción. Especifique si los óxidos son ácidos, básicos o anfóteros.

8.92 Escriba las fórmulas y los nombres de los óxidos de los elementos del segundo periodo (del Li al N). Identifique dichos óxidos como ácidos, básicos o anfóteros.

8.93 Establezca si cada uno de los siguientes elementos es un gas, un líquido o un sólido en condiciones atmosféricas. Establezca también si existen en forma elemental como átomos, como moléculas o como redes tridimensionales: Mg, Cl, Si, Kr, O, I, Hg, Br.

8.94 ¿Qué factores explican la naturaleza única del hidrógeno?

8.95 En una nave espacial o en un submarino, es necesario purificar el aire eliminando el dióxido de carbono exhalado. Escriba las ecuaciones para las reacciones entre el dióxido de carbono y *a*) óxido de litio (Li_2O), *b*) peróxido de sodio (Na_2O_2) y *c*) superóxido de potasio (KO_2).

8.96 La fórmula para calcular la energía de un electrón en un ion hidrogenoide se proporcionó en el problema 8.57. Esta ecuación no se aplica a los átomos polielectrónicos. Una forma de modificar la ecuación para átomos más complejos es reemplazando Z por $(Z - \sigma)$, donde Z es el número atómico y σ es una cantidad positiva adimensional llamada constante de apantallamiento. Considere el átomo de helio como ejemplo. La importancia física de σ es que representa la medida del efecto pantalla que ejercen entre sí los dos electrones 1*s*. Debido a ello, a la cantidad $(Z - \sigma)$ se le llama, apropiadamente, "carga nuclear efectiva". Calcule el valor de σ si la primera energía de ionización del helio es 3.94×10^{-18} J por átomo. (Para los cálculos ignore el signo negativo de la ecuación dada.)

8.97 ¿Por qué los valores de la afinidad electrónica para los gases nobles son negativos?

8.98 El radio atómico del K es 227 pm y el del K^+ es 133 pm. Calcule el porcentaje de disminución de volumen que ocurre cuando el K(*g*) se convierte en $K^+(g)$. [El volumen de una esfera es $(\frac{4}{3})\pi r^3$, donde *r* es el radio de la esfera.]

8.99 El radio atómico de F es 72 pm y el de F^- es 133 pm. Calcule el porcentaje de aumento de volumen que ocurre cuando F(*g*) se convierte en $F^-(g)$. (Vea el problema 8.98 para el volumen de una esfera.)

8.100 Para medir la energía de ionización de los átomos se emplea una técnica llamada espectroscopia fotoelectrónica. Al irradiar una muestra con luz UV, emite electrones de su capa de valencia. Se mide la energía cinética de los electrones emitidos. Como se conoce la energía del fotón UV y la energía cinética de los electrones emitidos, podemos escribir

$$h\nu = \text{IE} + \frac{1}{2}mu^2$$

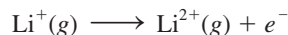
donde ν es la frecuencia de la luz UV, y *m* y *u* son la masa y la velocidad del electrón, respectivamente. En un experimento se encuentra que la energía cinética del electrón emitido por el potasio es de 5.34×10^{-19} J utilizando una fuente UV cuya longitud de onda es de 162 nm. Calcule la energía de ionización del potasio. ¿Cómo puede asegurar que esta energía de ionización corresponde al electrón de la capa de valencia (es decir, al electrón atraído con menos fuerza)?

8.101 Consulte la sección "Química en acción" de la página 355 y responda las siguientes preguntas: *a*) ¿Por qué demoró tanto tiempo descubrir el primer gas noble (el argón) sobre la Tierra? *b*) Una vez que se descubrió el argón, ¿por qué tomó relativamente poco tiempo el descubrimiento del resto de los gases nobles? *c*) ¿Por qué no se aisló el helio en la destilación fraccional del aire líquido?

8.102 La energía necesaria para el siguiente proceso es de 1.96×10^4 kJ/mol:

$$\text{Li}(g) \longrightarrow \text{Li}^{3+}(g) + 3e^-$$

Si la primera energía de ionización del litio es de 520 kJ/mol, calcule la segunda energía de ionización para el litio, es decir, la energía que se requiere para el proceso

$$\text{Li}^+(g) \longrightarrow \text{Li}^{2+}(g) + e^-$$

(*Sugerencia:* Necesita la ecuación del problema 8.57.)

8.103 Un elemento X reacciona con hidrógeno gaseoso a 200°C para formar el compuesto Y. Cuando Y se calienta a mayor temperatura se descompone en el elemento X e hidrógeno gaseoso en una relación de 559 mL de H_2 (medidos a TPE) por 1.00 g de X que reaccionó. X también se combina con cloro para formar un compuesto Z, que contiene 63.89% de cloro en masa. Deduzca la identidad de X.

8.104 Un estudiante recibe muestras de tres elementos, X, Y y Z, que podrían ser un metal alcalino, un miembro del grupo

4A y un miembro del grupo 5A. Hace las siguientes observaciones: el elemento X tiene brillo metálico y conduce la electricidad. Reacciona lentamente con ácido clorhídrico para producir hidrógeno gaseoso. El elemento Y es un sólido amarillo pálido que no conduce la electricidad. El elemento Z tiene brillo metálico y conduce la electricidad, y cuando se expone al aire lentamente, forma un polvo blanco. Una disolución acuosa del polvo blanco es básica. ¿Qué puede concluir respecto de los elementos a partir de estas observaciones?

8.105 Utilizando los siguientes datos de puntos de ebullición y el procedimiento de la sección de "química en acción" de la página 337, calcule el punto de ebullición del francio:

metal	Li	Na	K	Rb	Cs
punto de ebullición (°C)	1 347	882.9	774	688	678.4

8.106 ¿Cuál es la afinidad electrónica del ion Na^+?

8.107 Las energías de ionización del sodio (en kJ/mol), desde la primera hasta la undécima, son 495.9, 4 560, 6 900, 9 540, 13 400, 16 600, 20 120, 25 490, 28 930, 141 360, 170 000. Elabore una gráfica del logaritmo de la energía de ionización (eje *y*) contra número de ionización (eje *x*); por ejemplo, log 495.9 se relaciona con 1 (que se identifica como I_1, la primera energía de ionización), log 4 560 se relaciona con 2 (identificado como I_2, la segunda energía de ionización) y así sucesivamente. *a*) Relacione desde I_1 hasta I_{11} con los electrones de los orbitales 1*s*, 2*s*, 2*p* y 3*s*. *b*) ¿Qué concluye acerca de los niveles electrónicos a partir de los altibajos de la curva?

8.108 Experimentalmente, la afinidad electrónica de un elemento se determina al utilizar un rayo láser para ionizar el anión de un elemento en estado gaseoso:

$$X^-(g) + h\nu \longrightarrow X(g) + e^-$$

Consulte la tabla 8.3 y calcule la longitud de onda del fotón (en nanómetros) que corresponde a la afinidad electrónica del cloro. ¿A qué región del espectro electromagnético pertenece esta longitud de onda?

8.109 Explique, en términos de sus configuraciones electrónicas, por qué se oxida más fácilmente Fe^{2+} a Fe^{3+} que Mn^{2+} a Mn^{3+}.

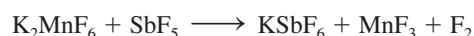
8.110 La entalpía estándar de atomización de un elemento es la energía necesaria para convertir un mol de un elemento en su forma más estable a 25°C en un mol de gas monoatómico. Sabiendo que la entalpía estándar de atomización del sodio es de 108.4 kJ/mol, calcule la energía requerida, en kilojoules, para convertir un mol de sodio metálico a 25°C en un mol de iones Na^+ en estado gaseoso.

8.111 Escriba las fórmulas y los nombres de los hidruros de los siguientes elementos del segundo periodo: Li, C, N, O, F. Prediga sus reacciones con agua.

8.112 Con base en el conocimiento de la configuración electrónica del titanio, establezca cuál de los siguientes compuestos es improbable que exista: K_3TiF_6, $K_2Ti_2O_5$, $TiCl_3$, K_2TiO_4, K_2TiF_6.

8.113 Mencione un elemento del grupo 1A o del grupo 2A que sea un constituyente importante de las siguientes sustancias: *a*) remedio contra la acidez estomacal, *b*) enfriador para reactores nucleares, *c*) sal de Epsom, *d*) polvo para hornear, *e*) pólvora, *f*) una aleación ligera, *g*) fertilizante que también neutraliza la lluvia ácida, *h*) cemento, *i*) arena para caminos con hielo. Quizá sea necesario pedir al profesor información adicional relacionada con algunos puntos.

8.114 En las reacciones de desplazamiento de los halógenos, se puede generar un halógeno oxidando sus aniones con un halógeno situado arriba de éste en la tabla periódica. Esto significa que no hay manera de preparar flúor elemental, ya que es el primer miembro del grupo 7A. En realidad, durante muchos años, la forma de preparar flúor elemental era oxidando los iones F^- por medios electrolíticos. Más tarde, en 1986, un químico publicó que al hacer reaccionar hexafluoromanganato(IV) de potasio (K_2MnF_6) con pentafluoruro de antimonio (SbF_5) a 150°C, logró generar flúor elemental. Balancee la siguiente ecuación que representa la reacción:

$$K_2MnF_6 + SbF_5 \longrightarrow KSbF_6 + MnF_3 + F_2$$

8.115 Escriba una ecuación balanceada para la preparación de: *a*) oxígeno molecular, *b*) amoniaco, *c*) dióxido de carbono, *d*) hidrógeno molecular, *e*) óxido de calcio. Indique el estado físico de reactivos y de productos en cada ecuación.

8.116 Escriba las fórmulas químicas de los óxidos del nitrógeno, con los siguientes números de oxidación: +1, +2, +3, +4, +5. (*Sugerencia:* Hay *dos* óxidos del nitrógeno con número de oxidación +4.)

8.117 La mayoría de los iones de los metales de transición tiene color. Por ejemplo, una disolución de $CuSO_4$ es azul. ¿Cómo puede demostrar que el color azul se debe a los iones Cu^{2+} hidratados y no a los iones SO_4^{2-}?

8.118 En general, el radio atómico y la energía de ionización tienen tendencias periódicas opuestas. ¿Por qué?

8.119 Explique por qué la afinidad electrónica del nitrógeno es cercana a cero, en tanto que, por otra parte, los elementos carbono y oxígeno tienen afinidades electrónicas positivas.

8.120 Considere los halógenos cloro, bromo y yodo. Los puntos de fusión y de ebullición del cloro son –101.0 y –34.6°C, en tanto que los del yodo son 113.5 y 184.4°C, respectivamente. Por tanto, en condiciones ambientales, el cloro es un gas y el yodo es un sólido. Calcule los puntos de fusión y de ebullición del bromo. Compare estos valores con los que se encuentran en un manual de química.

8.121 Escriba una ecuación balanceada que prediga la reacción del rubidio (Rb) con *a*) $H_2O(l)$, *b*) $Cl_2(g)$, *c*) $H_2(g)$.

8.122 El único compuesto que se conoce del radón es el fluoruro de radón, RnF. Una razón que explica la dificultad de estudiar la química del radón es que todos sus isótopos son radiactivos y por tanto es peligroso manipularlos. ¿Podría sugerir otra razón de por qué son tan poco conocidos los compuestos del radón? (*Sugerencia:* Los procesos de desintegración radiactiva son exotérmicos.)

8.123 Se conoce muy poco acerca de la química del ástato, el último miembro del grupo 7A. Describa las características físicas que se esperaría que tuviera este halógeno. Prediga los productos de la reacción entre el astaturo de sodio (NaAt) y el ácido sulfúrico. (*Sugerencia:* El ácido sulfúrico es un agente oxidante.)

8.124 Como se estudió en el capítulo, la masa atómica del argón es mayor que la del potasio. Esta observación generó un problema en los inicios del desarrollo de la tabla periódica porque significaba que el argón debía colocarse después que el potasio. *a*) ¿Cómo se resolvió esta dificultad? *b*) A partir de los siguientes datos, calcule la masa atómica promedio para el argón y para el potasio: Ar-36 (35.9675 uma; 0.337%), Ar-38 (37.9627 uma; 0.063%), Ar-40 (39.9624 uma; 99.60%); K-39 (38.9637 uma; 93.258%), K-40 (39.9640 uma; 0.0117%), K-41 (40.9618 uma; 6.730%).

8.125 Calcule la longitud de onda máxima de luz (en nanómetros) que se requiere para ionizar un solo átomo de sodio.

8.126 Prediga el número atómico y la configuración electrónica fundamental del siguiente miembro de los metales alcalinos, después del francio.

8.127 ¿Por qué los elementos que tienen altas energías de ionización también tienen afinidades electrónicas más positivas? ¿Cuál grupo de elementos representa una excepción a esta generalización?

8.128 Las cuatro primeras energías de ionización de un elemento son aproximadamente 738 kJ/mol, 1 450 kJ/mol, 7.7×10^3 kJ/mol y 1.1×10^4 kJ/mol. ¿A cuál grupo periódico pertenece este elemento? ¿Por qué?

8.129 Algunos químicos creen que el helio debería llamarse "helón". ¿Por qué? ¿Qué sugiere la terminación (-io) en la palabra helio?

8.130 *a*) La fórmula del hidrocarburo más sencillo es CH_4 (metano). Prediga las fórmulas de los compuestos más sencillos formados entre el hidrógeno y los siguientes elementos: silicio, germanio, estaño y plomo. *b*) El hidruro de sodio (NaH) es un compuesto iónico. ¿Esperaría que el hidruro de rubidio (RbH) fuera más o menos iónico que el NaH? *c*) Prediga la reacción entre el radio (Ra) y el agua. *d*) Cuando se expone al aire, el aluminio forma una cubierta tenaz de un óxido (Al_2O_3) que protege al metal de la corrosión. ¿Cuál metal del grupo 2A esperaría que mostrara propiedades semejantes? ¿Por qué?

8.131 Relacione los elementos de la derecha con las descripciones de la izquierda:

a) Gas amarillo pálido que reacciona con el agua.	Nitrógeno (N_2)
b) Metal suave que reacciona con agua para producir hidrógeno.	Boro (B)
c) Metaloide de consistencia dura y que tiene un punto de fusión elevado.	Aluminio (Al)
d) Gas incoloro e inodoro.	Flúor (F_2)
e) Metal más reactivo que el hierro, pero que no experimenta corrosión en el aire.	Sodio (Na)

8.132 Escriba un reporte sobre la importancia de la tabla periódica. Haga énfasis en lo importante de la posición de un elemento en la tabla y cómo se relaciona la posición con las propiedades físicas y químicas del elemento.

8.133 En el mismo diagrama, grafique la carga nuclear efectiva (vea p. 331) y el radio atómico (vea la figura 8.5) contra el número atómico para los elementos del segundo periodo: Li a Ne. Explique las tendencias.

8.134 Un alótropo de un elemento X es un sólido cristalino incoloro. La reacción de X con un exceso de oxígeno produce un gas incoloro. Este gas se disuelve en agua para producir una disolución ácida. Elija uno de los siguientes elementos que corresponda a X: *a*) azufre, *b*) fósforo, *c*) carbono, *d*) boro, *e*) silicio.

8.135 Cuando el magnesio metálico se quema en el aire, forma dos productos: A y B. A reacciona con agua para formar una disolución básica. B reacciona con agua para formar una disolución similar a la de A más un gas con un olor picante. Identifique A y B y escriba ecuaciones para las reacciones. (*Sugerencia:* Vea el ensayo de Química en acción de la página 355.)

Problemas especiales

8.136 La energía de ionización de cierto elemento es de 412 kJ/mol. Sin embargo, cuando los átomos de este elemento se encuentran en el primer estado de excitación, la energía de ionización es de sólo 126 kJ/mol. Con base en esta información calcule la longitud de onda de la luz emitida en una transición del primer estado de excitación al estado fundamental.

8.137 Use sus conocimientos sobre termoquímica para calcular ΔH de los siguientes procesos: *a*) $Cl^-(g) \rightarrow Cl^+(g) + 2e^-$ y *b*) $K^+(g) + 2e^- \rightarrow K^-(g)$.

8.138 En relación con la tabla 8.2 explique por qué la primera energía de ionización del helio es menor que el doble de la energía de ionización del hidrógeno, pero la segunda energía de ionización del helio es mayor que dos veces la energía de ionización del hidrógeno. [*Sugerencia:* De acuerdo con la ley de Coulomb, la energía entre dos cargas Q_1 y Q_2 separadas por una longitud r es proporcional a (Q_1Q_2/r).]

8.139 Como se mencionó en el capítulo 3 (página 108), el nitrato de amonio (NH_4NO_3) es el fertilizante nitrogenado más

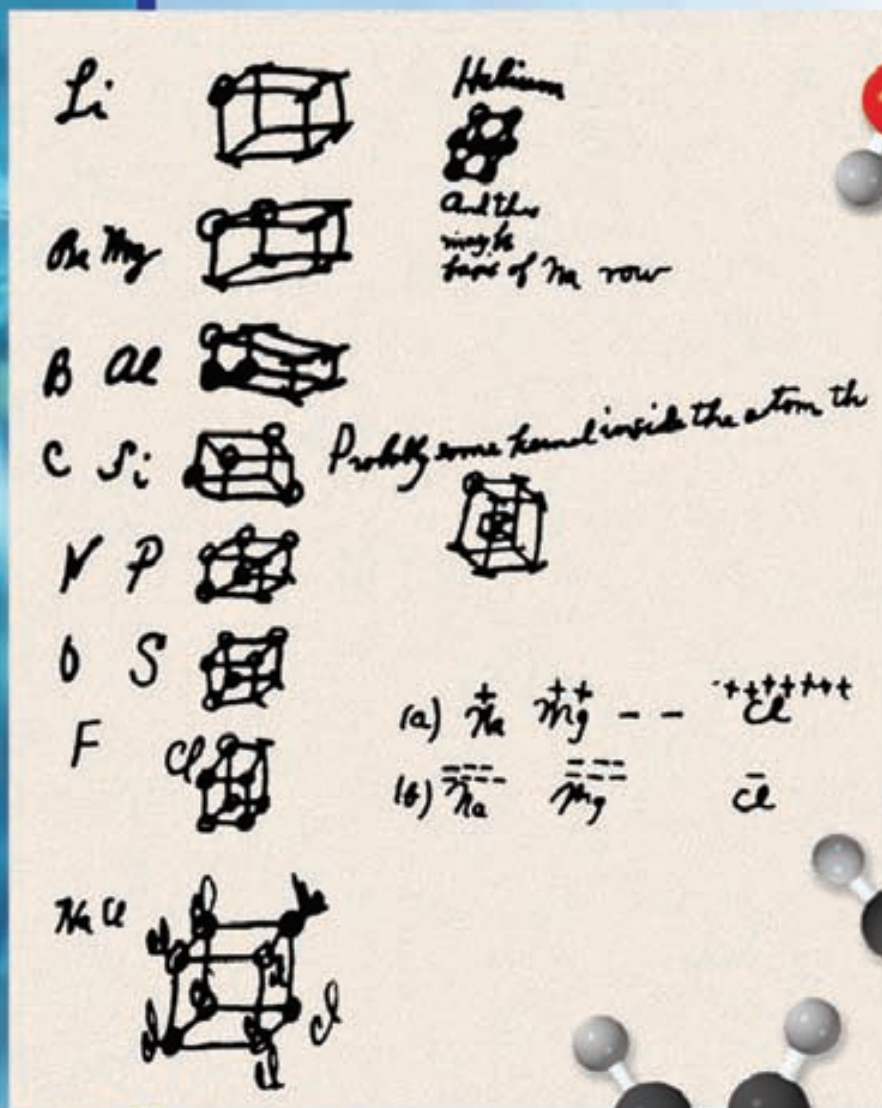
importante del mundo. Explique cómo prepararía este compuesto, si como materias primas se le proporcionaran sólo agua y aire. Puede contar con cualquier instrumento a su disposición para esta tarea.

8.140 Una forma de estimar la carga efectiva (Z_{efect}) de un átomo polielectrónico es utilizar la ecuación $I_1 = (1\ 312\ \text{kJ/mol})(Z_{efect}^2/n^2)$, donde I_1 es la primera energía de ionización y n es el número cuántico principal del nivel en el que reside el electrón. Utilice esta ecuación para calcular las cargas efectivas de Li, Na y K. También calcule Z_{efect}/n para cada metal. Explique sus resultados.

8.141 Para impedir la formación de óxidos, peróxidos y superóxidos, algunas veces los metales alcalinos se almacenan en una atmósfera inerte. ¿Cuál de los siguientes gases no debe usarse para el litio: Ne, Ar, N_2, Kr? Explique. (*Sugerencia:* Como se mencionó en el capítulo, Li y Mg presentan una relación diagonal. Compare los compuestos comunes de estos dos elementos.)

Respuestas a los ejercicios de práctica

8.1 *a*) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^2$, *b*) es un elemento representativo, *c*) diamagnético. **8.2** Li > Be > C. **8.3** *a*) Li^+, *b*) Au^{3+}, *c*) N^{3-}. **8.4** *a*) N, *b*) Mg. **8.5** No. **8.6** *a*) anfótero, *b*) ácido, *c*) básico.

Enlace químico I
Conceptos básicos

Lewis esbozó por primera vez la idea de la regla del octeto al reverso de un sobre. Los modelos muestran moléculas de agua, amoniaco, metano, etileno y acetileno.

9

Sumario

Avance del capítulo

- Nuestro estudio del enlace químico comienza con una introducción a los símbolos de puntos de Lewis, los cuales muestran los electrones de valencia en un átomo. (9.1)
- Después, estudiaremos la formación de enlaces iónicos y aprenderemos a determinar la energía reticular, la cual es una medida de la estabilidad de los compuestos iónicos. (9.2 y 9.3)
- Luego, enfocaremos el capítulo en la formación de los enlaces covalentes. Aprenderemos a escribir las estructuras de Lewis, que están regidas por la regla del octeto. (9.4)
- Veremos que la electronegatividad es un concepto importante para la comprensión de las propiedades de las moléculas. (9.5)
- Continuaremos con la práctica de la escritura de las estructuras de Lewis para las moléculas y iones, y utilizaremos las cargas formales para estudiar la distribución de los electrones en estas especies. (9.6 y 9.7)
- Además aprenderemos aspectos de la escritura de las estructuras de Lewis en términos de estructuras de resonancia, las cuales son estructuras de Lewis alternativas para representar una molécula. También veremos que hay excepciones importantes a la regla del octeto. (9.8 y 9.9)
- El capítulo finaliza con un examen de la fuerza de los enlaces covalentes, que conduce al uso de las entalpías de enlace para determinar la entalpía de una reacción. (9.10)

¿Por qué reaccionan los átomos de los distintos elementos? ¿Cuáles son las fuerzas que mantienen unidos a los átomos en las moléculas y a los iones en los compuestos iónicos? ¿Qué formas adoptan? Éstas son algunas de las preguntas que se formularán en este capítulo y en el siguiente. Empezaremos por analizar dos tipos de enlaces: el iónico y el covalente, y las fuerzas que los estabilizan.

9.1 Símbolos de puntos de Lewis

El desarrollo de la tabla periódica y el concepto de configuración electrónica dieron a los químicos los fundamentos para entender cómo se forman las moléculas y los compuestos. La explicación propuesta por Gilbert Lewis[1] es que los átomos se combinan para alcanzar una configuración electrónica más estable. La estabilidad máxima se logra cuando un átomo es isoelectrónico con un gas noble.

Cuando los átomos interactúan para formar un enlace químico, sólo entran en contacto sus regiones más externas. Por esta razón, cuando estudiamos los enlaces químicos consideramos sobre todo los electrones de valencia de los átomos. Para reconocer los electrones de valencia y asegurarse de que el número total de electrones no cambia en una reacción química, los químicos utilizan el sistema de puntos desarrollado por Lewis. Un ***símbolo de puntos de Lewis*** *consta del símbolo del elemento y un punto por cada electrón de valencia de un átomo del elemento.* La figura 9.1 indica los símbolos de puntos de Lewis para los elementos representativos y los gases nobles. Observe que, a excepción del helio, el número de electrones de valencia de cada átomo es igual al número de grupo del elemento. Por ejemplo, el Li es un elemento del grupo 1A y tiene un punto para un electrón de valencia; el Be es un elemento del grupo 2A y tiene dos electrones de valencia (dos puntos), y así sucesivamente. Los elementos de un mismo grupo poseen configuraciones electrónicas externas similares y, en consecuencia, también se asemejan los símbolos de puntos de Lewis. Los metales de transición, lantánidos y actínidos, tienen capas internas incompletas y en general no es posible escribir símbolos sencillos de puntos de Lewis para ellos.

En este capítulo aprenderemos a utilizar las configuraciones electrónicas y la tabla periódica para predecir qué tipo de enlaces formarán los átomos, así como el número de enlaces de un átomo que se pueden construir de un elemento particular y qué tan estable es el producto.

[1] Gilbert Newton Lewis (1875-1946). Químico estadounidense. Lewis realizó importantes contribuciones en las áreas del enlace químico, termodinámica, ácidos y bases, y espectroscopia. A pesar de la importancia del trabajo de Lewis, nunca se le otorgó el premio Nobel.

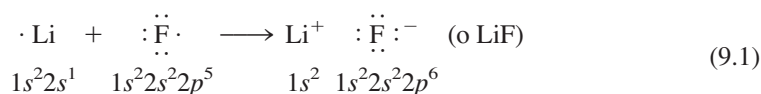
1 1A	2 2A	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8	9 8B	10	11 1B	12 2B	13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca											Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr											In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba											Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra																

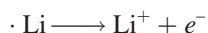
Figura 9.1 Símbolos de puntos de Lewis para los elementos representativos y los gases nobles. El número de puntos desapareados corresponde al número de enlaces que un átomo del elemento puede formar en un compuesto.

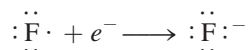
9.2 Enlace iónico

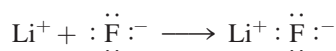
En el capítulo 8 vimos que los átomos de los elementos con bajas energías de ionización tienden a formar cationes; en cambio, los que tienen alta afinidad electrónica tienden a formar aniones. Como regla, los metales alcalinos y alcalinotérreos tienen más probabilidad de formar cationes en los compuestos iónicos, y los más aptos para formar aniones son los halógenos y el oxígeno. En consecuencia, la composición de una gran variedad de compuestos iónicos resulta de la combinación de un metal del grupo 1A o 2A y un halógeno u oxígeno. La *fuerza electrostática que une a los iones en un compuesto iónico* se denomina ***enlace iónico***. Por ejemplo, la reacción entre litio y flúor produce fluoruro de litio, un polvo blanco venenoso que se usa para disminuir el punto de fusión de la soldadura y en la fabricación de cerámica. La configuración electrónica del litio es $1s^22s^1$ y la del flúor es $1s^22s^22p^5$. Cuando estos átomos entran en contacto, el electrón de valencia $2s^1$ del litio se transfiere al átomo de flúor. Al usar los símbolos de puntos de Lewis, la reacción se representa como:

Fluoruro de litio. Industrialmente, el LiF (como la mayoría de los demás compuestos iónicos) se obtiene al purificar minerales que contienen el compuesto.

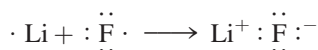
$$\begin{array}{ccccc} \cdot\mathrm{Li} & + & :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{F}}}\cdot & \longrightarrow & \mathrm{Li}^+ \quad :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{F}}}:^- \quad (\text{o LiF}) \\ 1s^22s^1 & & 1s^22s^22p^5 & & 1s^2 \quad 1s^22s^22p^6 \end{array} \qquad (9.1)$$

Para simplificar, imagine que esta reacción sucede en dos pasos. Primero se ioniza el litio:

$$\cdot\mathrm{Li} \longrightarrow \mathrm{Li}^+ + e^-$$

y en seguida el flúor acepta un electrón:

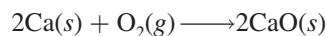
$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{F}}}\cdot + e^- \longrightarrow :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{F}}}:^-$$

Luego, suponga que los dos iones separados se enlazan para formar la unidad de LiF:

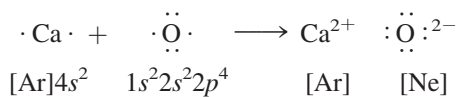
$$\mathrm{Li}^+ + :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{F}}}:^- \longrightarrow \mathrm{Li}^+ :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{F}}}:^-$$

Observe que la suma de estas tres reacciones es:

$$\cdot\mathrm{Li} + :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{F}}}\cdot \longrightarrow \mathrm{Li}^+ :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{F}}}:^-$$

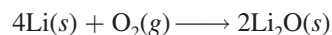
Normalmente escribimos la fórmula empírica de los compuestos iónicos sin mostrar las cargas. Los signos + y – se indican para enfatizar la transferencia de electrones.

la cual es la misma que la ecuación (9.1). El enlace iónico en el LiF es la atracción electrostática entre el ion litio con carga positiva y el ion fluoruro con carga negativa. El compuesto es eléctricamente neutro.

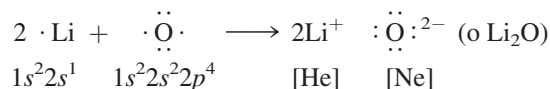
Numerosas reacciones comunes llevan a la formación de enlaces iónicos. Por ejemplo, la combustión de calcio en oxígeno produce óxido de calcio:

$$2\mathrm{Ca}(s) + \mathrm{O}_2(g) \longrightarrow 2\mathrm{CaO}(s)$$

Suponga que la molécula diatómica de oxígeno O_2 se separa primero en átomos de oxígeno (las características energéticas de este paso se estudiarán después). Entonces, se puede representar la reacción con los símbolos de Lewis:

$$\begin{array}{ccccc} \cdot\mathrm{Ca}\cdot & + & \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{O}}}\cdot & \longrightarrow & \mathrm{Ca}^{2+} \quad :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{O}}}:^{2-} \\ [\mathrm{Ar}]4s^2 & & 1s^22s^22p^4 & & [\mathrm{Ar}] \quad [\mathrm{Ne}] \end{array}$$

Hay una transferencia de dos electrones del átomo de calcio al átomo de oxígeno. Advierta que el ion calcio (Ca^{2+}) tiene la configuración electrónica del argón, el ion óxido (O^{2-}) es isoelectrónico con el neón y el compuesto (CaO) es eléctricamente neutro.

En muchos casos, el catión y el anión de un compuesto no llevan la misma carga. Por ejemplo, cuando el litio se quema en aire y forma óxido de litio (Li_2O), la ecuación balanceada de la reacción es

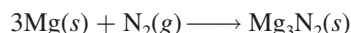
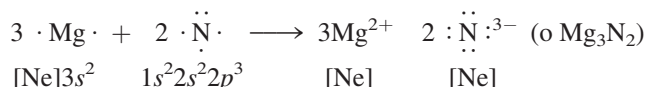
$$4Li(s) + O_2(g) \longrightarrow 2Li_2O(s)$$

Al usar los símbolos de puntos de Lewis escribiríamos así:

$$2\ \cdot\mathrm{Li} + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{O}}}\cdot \longrightarrow 2\mathrm{Li}^+ \quad :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{O}}}:^{2-} \quad (\text{o } Li_2O)$$
$$1s^22s^1 \qquad 1s^22s^22p^4 \qquad [\mathrm{He}] \qquad [\mathrm{Ne}]$$

En este proceso, el átomo de oxígeno recibe dos electrones (uno de cada átomo de litio) para formar el ion óxido. El ion litio Li^+ es isoelectrónico con el helio.

Cuando el magnesio reacciona con el nitrógeno a temperatura elevada se forma el nitruro de magnesio (Mg_3N_2), un compuesto sólido blanco:

$$3Mg(s) + N_2(g) \longrightarrow Mg_3N_2(s)$$

o

$$3\ \cdot\mathrm{Mg}\cdot + 2\ \cdot\dot{\underset{\cdot}{\mathrm{N}}}\cdot \longrightarrow 3\mathrm{Mg}^{2+} \quad 2\ :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{N}}}:^{3-} \quad (\text{o } Mg_3N_2)$$
$$[\mathrm{Ne}]3s^2 \qquad 1s^22s^22p^3 \qquad [\mathrm{Ne}] \qquad [\mathrm{Ne}]$$

En la reacción hay una transferencia de seis electrones (dos de cada átomo de magnesio) a dos átomos de nitrógeno. Los iones magnesio (Mg^{2+}) y nitruro (N^{3-}) formados son isoelectrónicos con el neón. Como hay tres iones +2 y dos iones –3, las cargas se igualan y el compuesto es eléctricamente neutro.

En el ejemplo 9.1 aplicamos los símbolos de puntos de Lewis para estudiar la formación de un compuesto iónico.

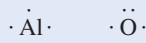
Mineral corindón (Al_2O_3).

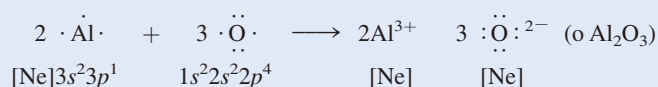
EJEMPLO 9.1

Utilice los símbolos de puntos de Lewis para explicar la formación del óxido de aluminio (Al_2O_3).

Estrategia Usamos la regla de electroneutralidad como guía para escribir las fórmulas de los compuestos iónicos; es decir, las cargas positivas totales en los cationes deben ser iguales a las cargas negativas totales de los aniones.

Solución De acuerdo con la figura 9.1, los símbolos de puntos de Lewis para Al y O son:

$$\cdot\dot{\mathrm{Al}}\cdot \qquad \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{O}}}\cdot$$

Debido a que el aluminio tiende a formar el catión (Al^{3+}) y el oxígeno el anión (O^{2-}) en el compuesto iónico, la transferencia de electrones es del Al al O. Cada átomo de Al tiene tres electrones de valencia y cada átomo de O necesita dos electrones para formar el ion O^{2-}, el cual es isoelectrónico con el neón. Así, la razón de neutralización más simple entre Al^{3+} y O^{2-} es 2:3; dos iones Al^{3+} tienen una carga total de +6, y tres iones O^{2-} suman una carga total de –6. Por tanto, la fórmula empírica del óxido de aluminio es Al_2O_3, y la reacción es

$$2\ \cdot\dot{\mathrm{Al}}\cdot + 3\ \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{O}}}\cdot \longrightarrow 2\mathrm{Al}^{3+} \quad 3\ :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{O}}}:^{2-} \quad (\text{o } Al_2O_3)$$
$$[\mathrm{Ne}]3s^23p^1 \qquad 1s^22s^22p^4 \qquad [\mathrm{Ne}] \qquad [\mathrm{Ne}]$$

(*continúa*)

Verificación Compruebe que el número de electrones de valencia (24) sea igual en ambos lados de la ecuación. ¿Los subíndices en Al_2O_3 se redujeron a los números enteros más pequeños posibles?

Ejercicio de práctica Utilice los símbolos de puntos de Lewis para representar la reacción que forma hidruro de bario.

Problemas similares: 9.17, 9.18.

9.3 Energía reticular de los compuestos iónicos

Con los valores de energía de ionización y de afinidad electrónica de los elementos podemos predecir qué elementos forman compuestos iónicos, pero, ¿cómo evaluamos la estabilidad de un compuesto iónico? La energía de ionización y la afinidad electrónica están definidas para procesos que ocurren en fase gaseosa, aunque todos los compuestos iónicos son sólidos a 1 atm y 25°C. El estado sólido es una condición muy distinta porque cada catión se rodea de un número específico de aniones y viceversa. En consecuencia, la estabilidad global del compuesto iónico sólido depende de las interacciones de todos los iones y no sólo de la interacción de un catión con un anión. Una medida cuantitativa de la estabilidad de cualquier sólido iónico es su *energía reticular*, que se define como la *energía necesaria* para separar completamente un mol de un compuesto iónico sólido en sus iones en estado gaseoso (vea la sección 6.7).

La energía reticular la determinan la carga de los iones y la longitud entre ellos.

Ciclo de Born-Haber para determinar energías reticulares

No es posible medir la energía reticular directamente. Sin embargo, si conocemos la estructura y la composición de un compuesto iónico, podemos calcular su energía reticular mediante la aplicación de la ***ley de Coulomb***,[2] la cual establece que la *energía potencial e) entre dos iones es directamente proporcional al producto de sus cargas e inversamente proporcional a la longitud que los separa*. Para los iones individuales de Li^+ y F^- separados por una longitud r, la energía potencial del sistema está dada por

$$E \propto \frac{Q_{Li^+}Q_{F^-}}{r}$$

$$= k\frac{Q_{Li^+}Q_{F^-}}{r} \tag{9.2}$$

Como energía = fuerza × longitud, la ley de Coulomb también se puede expresar como

$$F = k\frac{Q_{Li^+}Q_{F^-}}{r^2}$$

donde F es la fuerza entre los iones.

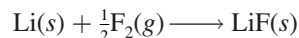
donde Q_{Li^+} y Q_{F^-} son las cargas de los iones Li^+ y F^-, y k es una constante de proporcionalidad. Dado que Q_{Li^+} es positiva y Q_{F^-} es negativa, E es una cantidad negativa, y la formación de un enlace iónico entre Li^+ y F^- es un proceso exotérmico. En consecuencia, para invertir el proceso se debe aportar energía (es decir, la energía reticular del LiF es positiva); por tanto, el par de iones Li^+ y F^- enlazados es más estable que los iones separados.

También podemos determinar la energía reticular indirectamente si se supone que un compuesto iónico se forma en varias etapas. Este procedimiento se conoce como ***ciclo de Born-Haber***, *el cual relaciona las energías reticulares de los compuestos iónicos con las energías de ionización, afinidad electrónica y otras propiedades atómicas y moleculares*. Este

[2] Charles Augustin de Coulomb (1736-1806). Físico francés. Coulomb realizó investigaciones en electricidad y magnetismo y aplicó el cuadrado del inverso de la ley de Newton a la electricidad. También inventó la balanza de torsión.

método se basa en la ley de Hess y fue desarrollado por Max Born[3] y Fritz Haber[4] (vea la sección 6.6). El ciclo de Born-Haber define las distintas etapas que preceden a la formación de un sólido iónico. En la siguiente reacción se muestra su aplicación para encontrar la energía reticular del fluoruro de litio.

Examine la reacción entre el litio y el flúor:

$$\mathrm{Li}(s) + \tfrac{1}{2}\mathrm{F}_2(g) \longrightarrow \mathrm{LiF}(s)$$

El cambio de entalpía estándar para esta reacción es de –594.1 kJ/mol. (Dado que los reactivos y productos están en sus estados estándar, es decir, a 1 atm, el cambio de entalpía es también la entalpía estándar de formación del LiF.) Al recordar que la suma de los cambios de entalpía de las etapas es igual al cambio de entalpía de la reacción global (–594.1 kJ/mol), podemos seguir la formación del LiF a partir de sus elementos a través de cinco etapas. Tal vez el proceso no suceda exactamente de esta forma pero, junto con la ley de Hess, la siguiente ruta permite analizar los cambios de energía en la formación del compuesto iónico.

1. Conversión del litio sólido a vapor (la conversión directa de un sólido a un gas se denomina sublimación):

$$\mathrm{Li}(s) \longrightarrow \mathrm{Li}(s) \qquad \Delta H_1^\circ = 152.2 \text{ kJ/mol}$$

La energía de sublimación del litio es de 155.2 kJ/mol.

2. Disociación de $\frac{1}{2}$ mol de F_2 gaseoso en átomos de F gaseoso

$$\tfrac{1}{2}\mathrm{F}_2(g) \longrightarrow \mathrm{F}(g) \qquad \Delta H_2^\circ = 75.3 \text{ kJ/mol}$$

Los átomos de F en una molécula de F_2 están unidos entre sí mediante un enlace covalente. La energía requerida para romper este enlace se denomina entalpía de enlace (sección 9.10).

Para romper los enlaces en 1 mol de moléculas de F_2 se necesita una energía de 150.6 kJ. Como aquí se rompen los enlaces en medio mol de F_2, el cambio de entalpía es de 150.6/2, o 75.3 kJ.

3. Ionización de 1 mol de átomos de Li gaseoso (vea la tabla 8.2):

$$\mathrm{Li}(g) \longrightarrow \mathrm{Li}^+(g) + e^- \qquad \Delta H_3^\circ = 520 \text{ kJ/mol}$$

Esta etapa corresponde a la primera ionización del litio.

4. Adición de 1 mol de electrones a 1 mol de átomos de F gaseoso. Como se analizó en la página 341, el cambio de energía para este proceso es exactamente lo contrario de la afinidad electrónica (vea la tabla 8.3):

$$\mathrm{F}(g) + e^- \longrightarrow \mathrm{F}^-(g) \qquad \Delta H_4^\circ = -328 \text{ kJ/mol}$$

5. Combinación de 1 mol de Li^+ y 1 mol de F^- para formar 1 mol de LiF sólido:

$$\mathrm{Li}^+(g) + \mathrm{F}^-(g) \longrightarrow \mathrm{LiF}(s) \qquad \Delta H_5^\circ = ?$$

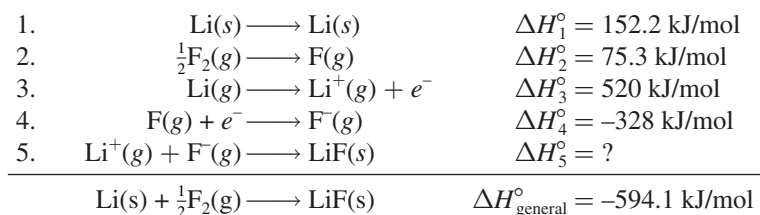
La etapa inversa del paso 5,

$$\text{energía} + \mathrm{LiF}(s) \longrightarrow \mathrm{Li}^+(g) + \mathrm{F}^-(g)$$

[3] Max Born (1882-1970). Físico alemán. Born fue uno de los fundadores de la física moderna. Su trabajo abarcó una amplia variedad de temas. Recibió el premio Nobel de Física en 1954 por su interpretación de la función de onda para partículas.

[4] Fritz Haber (1868-1934). Químico alemán. El proceso de Haber para sintetizar el amoniaco a partir del nitrógeno atmosférico sostuvo el abasto de nitratos para la fabricación de explosivos durante la Primera Guerra Mundial en Alemania. También realizó trabajos sobre armas químicas. En 1918 recibió el premio Nobel de Química.

define la energía reticular del LiF. Así, la energía reticular debe tener la misma magnitud que ΔH_5° pero de signo contrario. Aunque no podemos determinarlo ΔH_5° directamente, podemos calcular su valor con el siguiente procedimiento:

1.	$\text{Li}(s) \longrightarrow \text{Li}(s)$	$\Delta H_1^\circ = 152.2 \text{ kJ/mol}$
2.	$\frac{1}{2}\text{F}_2(g) \longrightarrow \text{F}(g)$	$\Delta H_2^\circ = 75.3 \text{ kJ/mol}$
3.	$\text{Li}(g) \longrightarrow \text{Li}^+(g) + e^-$	$\Delta H_3^\circ = 520 \text{ kJ/mol}$
4.	$\text{F}(g) + e^- \longrightarrow \text{F}^-(g)$	$\Delta H_4^\circ = -328 \text{ kJ/mol}$
5.	$\text{Li}^+(g) + \text{F}^-(g) \longrightarrow \text{LiF}(s)$	$\Delta H_5^\circ = ?$
	$\text{Li(s)} + \frac{1}{2}\text{F}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{LiF(s)}$	$\Delta H^\circ_{\text{general}} = -594.1 \text{ kJ/mol}$

De acuerdo con la ley de Hess escribimos

$$\Delta H^\circ_{\text{general}} = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ + \Delta H_4^\circ + \Delta H_5^\circ$$

o

$$-594.1 \text{ kJ/mol} = 152.2 \text{ kJ/mol} + 75.3 \text{ kJ/mol} + 520 \text{ kJ/mol} -328 \text{ kJ/mol} + \Delta H_5^\circ$$

Por tanto,

$$\Delta H_5^\circ = -1\,017 \text{ kJ/mol}$$

y la energía reticular del LiF es +1 017 kJ/mol.

La figura 9.2 sintetiza el ciclo de Born-Haber para el LiF. En los pasos 1, 2 y 3 es necesario aportar energía; en tanto que los pasos 4 y 5 liberan energía. Dado que ΔH_5° es una cantidad negativa grande, la energía reticular del LiF es una cantidad positiva grande, lo cual explica la estabilidad de este sólido. Cuanto mayor sea la energía reticular, más estable será el compuesto iónico. Conviene tener presente que la energía reticular siempre es una cantidad positiva porque la separación de los iones de un sólido en sus iones en fase gaseosa es, por la ley de Coulomb, un proceso endotérmico.

La tabla 9.1 incluye las energías reticulares y los puntos de fusión de algunos compuestos iónicos comunes. Existe cierta correlación entre la energía reticular y el punto de fusión. Cuanto mayor es la energía reticular, más estable es el sólido y los iones se enlazan con más fuerza. Por ello, se requiere más energía para fundir dicho sólido y su punto de fusión será mayor que el de un sólido que tenga menor energía reticular. Advierta que MgCl_2, Na_2O y MgO tienen energías reticulares excepcionalmente altas. El primero de estos compuestos iónicos posee un

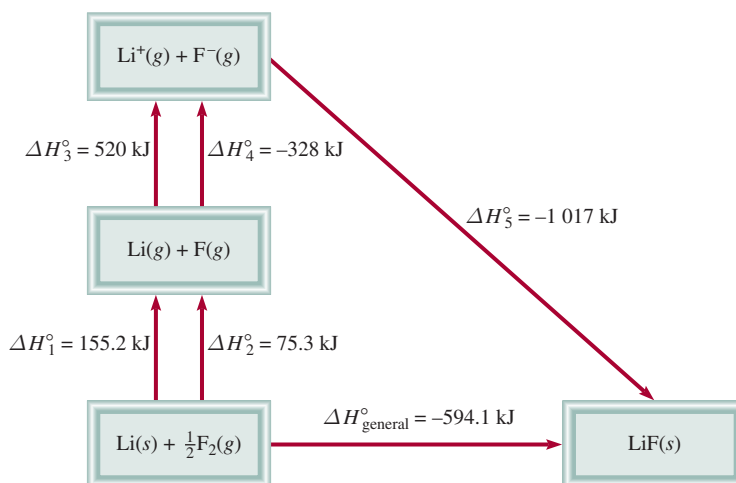



Figura 9.2 Ciclo de Born-Haber para la formación de 1 mol de LiF sólido.

TABLA 9.1 Energías reticulares y puntos de fusión de algunos halogenuros y óxidos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos

Compuesto	Energía reticular (kJ/mol)	Punto de fusión (°C)
LiF	1 017	845
LiCl	828	610
LiBr	787	550
LiI	732	450
NaCl	788	801
NaBr	736	750
NaI	686	662
KCl	699	772
KBr	689	735
KI	632	680
$MgCl_2$	2 527	714
Na_2O	2 570	Sub*
MgO	3 890	2 800

* Na_2O se sublima a 1 275°C.

catión con dos cargas (Mg^{2+}) y el segundo un anión con dos cargas (O^{2-}); en el tercero hay interacción entre dos especies con carga doble (Mg^{2+} y O^{2-}). Las atracciones coulómbicas entre dos especies con carga doble, o entre un ion con dos cargas y un ion con una carga, son mucho más fuertes que las atracciones entre aniones y cationes de una sola carga.

Energía reticular y fórmulas de los compuestos iónicos

La energía reticular es una medida de la estabilidad de los compuestos iónicos, de modo que su magnitud puede ayudar a explicar las fórmulas de tales compuestos. Hemos visto que la energía de ionización de un elemento aumenta con rapidez conforme se liberan los electrones de sus átomos. Por ejemplo, la primera energía de ionización del magnesio es de 738 kJ/mol, y la segunda es de 1 450 kJ/mol, casi el doble de la primera. Nos podríamos preguntar, desde el punto de vista energético, ¿por qué el magnesio no prefiere formar iones monopositivos en sus compuestos? ¿Por qué el cloruro de magnesio no tiene la fórmula MgCl (que contiene el ion Mg^+) en lugar de $MgCl_2$ (que contiene el ion Mg^{2+})? Por supuesto, el ion Mg^{2+} tiene la configuración de gas noble [Ne], que representa estabilidad por sus capas totalmente llenas, pero la estabilidad así ganada no supera la energía necesaria para quitarle un electrón al ion Mg^+. La causa de que la fórmula sea $MgCl_2$ se debe a la estabilidad adicional ganada al formarse el cloruro de magnesio sólido. La energía reticular del $MgCl_2$ es de 2 527 kJ/mol, más que suficiente para compensar la energía necesaria para quitar los primeros dos electrones de un átomo de Mg (738 kJ/mol + 1 450 kJ/mol = 2 188 kJ/mol).

¿Qué sucede con el cloruro de sodio? ¿Por qué su fórmula es NaCl y no $NaCl_2$ (que contiene el ion Na^{2+})? Aunque el Na^{2+} no posee la configuración electrónica de un gas noble, esperaríamos que el compuesto fuera $NaCl_2$, ya que el Na^{2+} tiene más carga y, por tanto, el hipotético $NaCl_2$ podría tener mayor energía reticular. De nuevo, la respuesta se halla en el balance entre el suministro de energía (es decir, las energías de ionización) y la estabilidad ganada con la formación del sólido. La suma de las dos primeras energías de ionización del sodio es

$$496 \text{ kJ/mol} + 4\,560 \text{ kJ/mol} = 5\,056 \text{ kJ/mol}$$

QUÍMICA en acción

Cloruro de sodio: un compuesto iónico común e importante

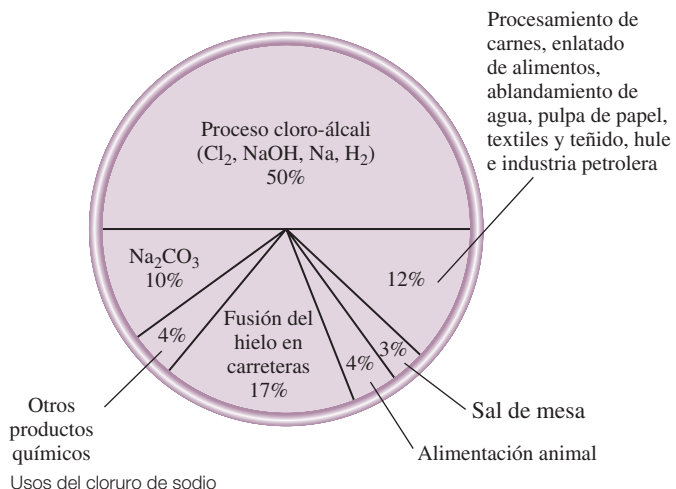
El cloruro de sodio es mejor conocido como sal de mesa. Se trata de un compuesto iónico típico, un sólido quebradizo con un punto de fusión alto (801°C) que conduce la electricidad en estado líquido y en disolución acuosa. La estructura del NaCl sólido se muestra en la figura 2.13.

Una fuente de cloruro de sodio es la sal de roca, que se encuentra en depósitos subterráneos de cientos de metros de espesor. También se obtiene del agua marina o de la salmuera (una disolución concentrada de NaCl) mediante la evaporación solar. El cloruro de sodio también se presenta en la naturaleza en forma del mineral *halita*.

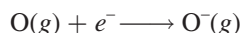
El cloruro de sodio se utiliza con más frecuencia que cualquier otro material en la fabricación de productos químicos inorgánicos. El consumo mundial de esta sustancia es alrededor de 150 millones de toneladas al año. El principal uso del cloruro de sodio es en la producción de otros productos químicos inorgánicos esenciales como el cloro gaseoso, el hidróxido de sodio, el sodio metálico, el hidrógeno gaseoso y el carbonato de sodio. También se emplea para fundir el hielo y la nieve de las carreteras y autopistas. Sin embargo, debido a que el cloruro de sodio es dañino para la vida vegetal y facilita la corrosión de los automóviles, su uso para este fin causa considerables problemas ambientales.

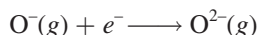
Proceso de evaporación solar para la obtención del cloruro de sodio.

Mina subterránea de sal de roca.

Usos del cloruro de sodio

El compuesto $NaCl_2$ no existe, pero si suponemos que su energía reticular es de 2 527 kJ/mol (la misma que para el $MgCl_2$), observamos que la energía producida sería demasiado pequeña para compensar la energía que demanda formar el ion Na^{2+}.

Lo que se ha dicho respecto de los cationes también se aplica a los aniones. En la sección 8.5 observamos que la afinidad electrónica del oxígeno es de 141 kJ/mol, lo cual significa que el proceso siguiente libera energía (y por tanto es favorable):

$$O(g) + e^- \longrightarrow O^-(g)$$

Como podríamos esperar, añadir otro electrón al ion O^-

$$O^-(g) + e^- \longrightarrow O^{2-}(g)$$

es desfavorable porque aumenta la repulsión electrostática; de hecho, la afinidad electrónica del O^- es negativa (−780 kJ/mol). Aun así, existen los compuestos que contienen el ion óxido (O^{2-}) y son muy estables; en cambio, no se conocen compuestos que contengan el ion O^-. De nuevo, la alta energía reticular debida a la presencia de iones O^{2-} en compuestos como Na_2O y MgO supera con mucho la energía necesaria para formar el ion O^{2-}.

Revisión de conceptos

¿Cuál de los siguientes compuestos tiene una mayor energía reticular: LiCl o CsBr?

9.4 Enlace covalente

Aunque el concepto de molécula se remonta al siglo XVII, no fue sino a principios del siglo XX que los químicos empezaron a comprender cómo y por qué se forman las moléculas. El primer avance importante en este sentido surgió con la proposición de Gilbert Lewis de que la formación de un enlace químico implica que los átomos compartan electrones. Lewis describió la formación de un enlace químico en el hidrógeno como:

$$H\cdot + \cdot H \longrightarrow H : H$$

Este tipo de apareamiento de electrones es un ejemplo de ***enlace covalente***, *un enlace en el que dos electrones son compartidos por dos átomos*. Los ***compuestos covalentes*** *son aquellos que sólo contienen enlaces covalentes*. Para simplificar, el par de electrones compartidos se representa a menudo como una sola línea. Así, el enlace covalente de la molécula de hidrógeno se escribe como H—H. En el enlace covalente, cada electrón del par compartido es atraído por los núcleos de ambos átomos. Esta atracción mantiene unidos a los dos átomos en la molécula de H_2 y es la responsable de la formación de enlaces covalentes en otras moléculas.

Este análisis se aplica sólo a los elementos representativos. Recuerde que para esos elementos, el número de electrones de valencia es igual al número del grupo (grupos 1A-7A).

En los enlaces covalentes entre átomos polielectrónicos sólo participan los electrones de valencia. Considere por ejemplo la molécula de flúor, F_2. La configuración electrónica del F es $1s^22s^22p^5$. Los electrones 1*s* son de baja energía y pasan la mayor parte del tiempo cerca del núcleo, por lo que no participan en la formación del enlace. En consecuencia, cada átomo de F tiene siete electrones de valencia (los electrones 2*s* y 2*p*). De acuerdo con la figura 9.1, sólo hay un electrón no apareado en F, de modo que la formación de la molécula de F_2 se representa como sigue:

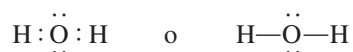
$$:\ddot{\underset{..}{F}}\cdot + \cdot\ddot{\underset{..}{F}}: \longrightarrow :\ddot{\underset{..}{F}}:\ddot{\underset{..}{F}}: \quad \text{o} \quad :\ddot{\underset{..}{F}}—\ddot{\underset{..}{F}}:$$

Observe que para formar F_2 sólo participan dos electrones de valencia. Los demás, electrones no enlazantes, se llaman ***pares libres***, es decir, *pares de electrones de valencia que no participan en la formación del enlace covalente*. Así, cada átomo de F en la molécula de F_2 tiene tres pares libres de electrones:

$$\text{pares libres} \rightarrow :\ddot{\underset{..}{F}}—\ddot{\underset{..}{F}}: \leftarrow \text{pares libres}$$

Las estructuras con las que se representan los compuestos covalentes, como H_2 y F_2, se conocen como estructuras de Lewis. Una ***estructura de Lewis*** es una *representación de un enlace covalente, donde el par de electrones compartidos se indica con líneas o como pares de puntos entre dos átomos, y los pares libres no compartidos se indican como pares de puntos en los átomos individuales*. En una estructura de Lewis sólo se muestran los electrones de valencia.

Consideremos la estructura de Lewis para la molécula de agua. La figura 9.1 señala el símbolo de puntos de Lewis para el oxígeno con dos puntos no apareados o dos electrones no apareados, por lo que esperamos que el oxígeno pueda formar dos enlaces covalentes. Como el hidrógeno tiene un solo electrón, sólo puede formar un enlace covalente. De modo que la estructura de Lewis para el agua es

H : Ö : H   o   H—Ö—H

En este caso, el átomo de O tiene dos pares libres, en tanto que el átomo de hidrógeno carece de pares libres porque usó su único electrón para formar un enlace covalente.

Los átomos de F y O adquieren la configuración de gas noble en las moléculas de F_2 y H_2O al compartir electrones:

:F:F: H:O:H

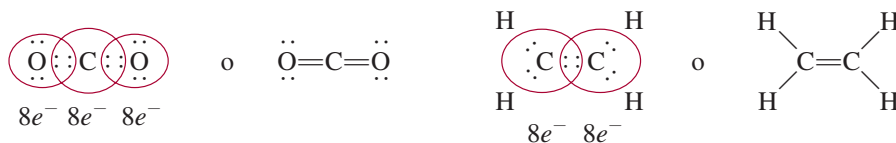
$8e^-$ $8e^-$ $2e^-$ $8e^-$ $2e^-$

La formación de estas moléculas ilustra la ***regla del octeto***, propuesta por Lewis: *un átomo diferente del hidrógeno tiende a formar enlaces hasta que se rodea de ocho electrones de valencia*, es decir, se forma un enlace covalente cuando no hay suficientes electrones para que cada átomo individual complete su octeto. Al compartir electrones en un enlace covalente, cada átomo completa su octeto. Para el hidrógeno, el requisito es que obtenga la configuración electrónica del helio o un total de dos electrones.

La regla del octeto funciona principalmente para los elementos del segundo periodo de la tabla periódica. Estos elementos sólo tienen subniveles 2*s* y 2*p*, en los que puede haber un total de ocho electrones. Cuando un átomo de uno de estos elementos forma un compuesto covalente, obtiene la configuración electrónica de gas noble (Ne) compartiendo electrones con otros átomos del mismo compuesto. Más adelante analizaremos varias excepciones importantes a la regla del octeto que darán mayor información acerca de la naturaleza del enlace químico.

Los átomos pueden formar distintos tipos de enlaces covalentes. En un ***enlace sencillo***, *dos átomos se unen por medio de un par de electrones*. En muchos compuestos se forman ***enlaces múltiples***, es decir, cuando *dos átomos comparten dos o más pares de electrones*. Si *dos átomos comparten dos pares de electrones,* el enlace covalente se denomina ***enlace doble***. Estos enlaces se encuentran en moléculas como dióxido de carbono (CO_2) y etileno (C_2H_4):

O::C::O   o   O=C=O   H₂C::CH₂   o $H_2C=CH_2$

$8e^-$ $8e^-$ $8e^-$ $8e^-$ $8e^-$

Un poco más adelante se presentarán las reglas para la escritura adecuada de las estructuras de Lewis. La intención aquí es simplemente familiarizarse con el lenguaje relacionado con ellas.

Un ***enlace triple*** surge cuando *dos átomos comparten tres pares de electrones*, como en la molécula de nitrógeno (N_2):

:N⋮⋮N: o   :N≡N:

$8e^-$ $8e^-$

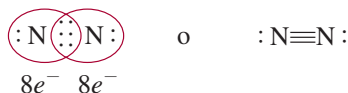
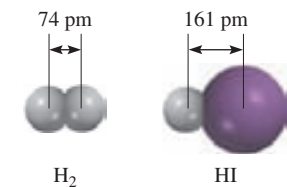
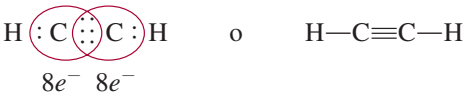



Figura 9.3 Longitud de enlace (en pm) en H_2 y HI.

La molécula de acetileno (C_2H_2) también tiene un enlace triple, en este caso entre dos átomos de carbono:

$$\text{H}\,:\!\text{C}\,\vdots\vdots\,\text{C}\!:\,\text{H} \qquad \text{o} \qquad \text{H—C}\equiv\text{C—H}$$

$$8e^- \quad 8e^-$$

Advierta que en el etileno y el acetileno todos los electrones de valencia son enlazantes; no hay pares libres en los átomos de carbono. De hecho, a excepción del monóxido de carbono, las moléculas estables de carbono no tienen pares libres en estos átomos.

Los enlaces múltiples son más cortos que los enlaces covalentes sencillos. La ***longitud de enlace*** se define como la *longitud entre el núcleo de dos átomos unidos por un enlace covalente en una molécula* (figura 9.3). En la tabla 9.2 se muestran algunas longitudes de enlace determinadas en forma experimental. Para un par dado de átomos, como carbono y nitrógeno, los enlaces triples son más cortos que los dobles, que a su vez son más cortos que los enlaces sencillos. Además, los enlaces múltiples más cortos son más estables que los enlaces sencillos, como veremos más adelante.

Comparación de las propiedades de los compuestos covalentes y los compuestos iónicos

Los compuestos iónicos y covalentes exhiben marcadas diferencias en sus propiedades físicas generales debido a que sus enlaces son de distinta naturaleza. En los compuestos covalentes existen dos tipos de fuerzas de atracción. Una de ellas es la que mantiene unidos a los átomos de una molécula. Una medida cuantitativa de esta atracción es la entalpía de enlace, que estudiaremos en la sección 9.10. La otra fuerza de atracción opera *entre* las moléculas y se llama *fuerza intermolecular*. Como las fuerzas intermoleculares suelen ser más débiles que las fuerzas que mantienen unidos a los átomos de una molécula, las moléculas de un compuesto covalente se unen con menos fuerza. En consecuencia, los compuestos covalentes casi siempre son gases, líquidos o sólidos de bajo punto de fusión. Por otro lado, las fuerzas electrostáticas que mantienen unidos a los iones en un compuesto iónico, por lo común son muy fuertes, de modo que los compuestos iónicos son sólidos a temperatura ambiente y tienen puntos de fusión elevados. Muchos compuestos iónicos son solubles en agua, y sus disoluciones acuosas conducen la electricidad debido a que estos compuestos son electrólitos fuertes. La mayoría

Si las fuerzas intermoleculares son débiles, es relativamente sencillo separar los agregados de moléculas para formar líquidos (a partir de sólidos) y gases (a partir de líquidos).

TABLA 9.2 **Longitudes de enlace promedio de algunos enlaces comunes simples, dobles y triples**

Tipo de enlace	Longitud de enlace (pm)
C—H	107
C—O	143
C═O	121
C—C	154
C═C	133
C≡C	120
C—N	143
C═N	138
C≡N	116
N—O	136
N═O	122
O—H	96

TABLA 9.3 **Comparación de algunas propiedades generales entre un compuesto iónico y uno covalente**

Propiedad	NaCl	CCl_4
Apariencia	Sólido blanco	Líquido incoloro
Punto de fusión (°C)	801	–23
Calor molar de fusión* (kJ/mol)	30.2	2.5
Punto de ebullición (°C)	1 413	76.5
Calor molar de vaporización* (kJ/mol)	600	30
Densidad (g/cm^3)	2.17	1.59
Solubilidad en agua	Alta	Muy baja
Conductividad eléctrica		
Sólido	Escasa	Escasa
Líquido	Buena	Escasa

* El calor molar de fusión y el calor molar de vaporización son las cantidades de calor necesarias para fundir 1 mol de sólido y para vaporizar 1 mol de líquido, respectivamente.

de los compuestos covalentes son insolubles en agua, o si se llegan a disolver, sus disoluciones acuosas por lo general no conducen electricidad porque estos compuestos son no electrólitos. Los compuestos iónicos fundidos conducen electricidad porque contienen cationes y aniones que se mueven libremente; los compuestos covalentes líquidos o fundidos no conducen electricidad porque no hay iones presentes. En la tabla 9.3 se comparan algunas propiedades generales de un compuesto iónico común, el cloruro de sodio, con las de un compuesto covalente, el tetracloruro de carbono (CCl_4).

Figura 9.4 Mapa de potencial electrostático de la molécula de HF. La distribución varía de acuerdo con los colores del arco iris. La región más rica en electrones es roja; la región más escasa en electrones es azul.

9.5 Electronegatividad

Un enlace covalente, como se indicó antes, es el que forman dos átomos que comparten un par de electrones. En una molécula como el H_2, donde los dos átomos son idénticos, cabe esperar que los electrones se compartan en forma equitativa, es decir, que los electrones pasen el mismo tiempo alrededor de cada átomo. Sin embargo, en el enlace covalente de la molécula de HF, los átomos de H y F no comparten por igual los electrones porque son átomos distintos:

El fluoruro de hidrógeno es un líquido claro y fumante que hierve a 19.8°C. Se utiliza para fabricar refrigerantes y para preparar ácido fluorhídrico.

$$\mathrm{H{-}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}\!:}$$

El enlace en HF se denomina ***enlace covalente polar***, o simplemente *enlace polar* porque los *electrones pasan más tiempo alrededor de un átomo que del otro*. La evidencia experimental indica que en la molécula de HF, los electrones pasan más tiempo cerca del átomo de flúor f). Este reparto desigual de electrones es comparable con una transferencia parcial de electrones o un desplazamiento de la densidad electrónica del H al F, como suele representarse (figura 9.4). Como consecuencia del "reparto desigual" del par de electrones de enlace, alrededor del átomo de flúor hay una densidad electrónica hasta cierto punto mayor y, en forma correspondiente, una menor densidad electrónica cerca del hidrógeno. A menudo se ve el enlace de HF y otros enlaces polares como un punto intermedio entre un enlace covalente (no polar), donde los electrones se comparten en forma equitativa, y un enlace iónico, donde la *transferencia de electrón(es) es casi completa*.

Una propiedad útil para distinguir el enlace covalente no polar del enlace covalente polar es la ***electronegatividad***, es decir, la *capacidad de un átomo para atraer hacia sí los electrones de un enlace químico*. Los elementos con electronegatividad alta tienen más tendencia para atraer electrones que los elementos con electronegatividad baja. Como es de esperarse, la electronegatividad se relaciona con la afinidad electrónica y la energía de ionización. Así, un átomo como el flúor, que tiene la mayor afinidad electrónica (tiende a tomar electrones fácilmente) y una energía de ionización alta (no pierde electrones con facilidad), tiene electronegatividad alta. Por el contrario, el sodio tiene baja afinidad electrónica, baja energía de ionización y baja electronegatividad.

La electronegatividad es un concepto relativo, ya que la electronegatividad de un elemento sólo se puede medir respecto de la de otros elementos. Linus Pauling[5] desarrolló un método para calcular las electronegatividades *relativas* de la mayoría de los elementos. Estos valores se muestran en la figura 9.5. Un análisis cuidadoso de esta tabla indica las tendencias y relaciones entre los valores de electronegatividad de distintos elementos. Por lo general, la electronegatividad aumenta de izquierda a derecha a través de un periodo de la tabla periódica, y coincide con la disminución del carácter metálico de los elementos. En cada grupo, la electronegatividad disminuye al aumentar el número atómico y el carácter metálico. Observe que los metales de transición no siguen esta tendencia. Los elementos más electronegativos como

Los valores de electronegatividad no tienen unidades.

[5] Linus Carl Pauling (1901-1994). Químico estadounidense. Considerado por muchos como el químico más influyente del siglo XX, realizó investigaciones en una gama notablemente amplia de temas, desde la fisicoquímica hasta la biología molecular. Pauling recibió el premio Nobel de Química en 1954 por su trabajo sobre la estructura de las proteínas, y el premio Nobel de la Paz en 1962. Es la única persona que ha recibido dos premios Nobel de forma individual.

Aumento de la electronegatividad (→)

Aumento de la electronegatividad (↑)

1A	2A	3B	4B	5B	6B	7B	8B	8B	8B	1B	2B	3A	4A	5A	6A	7A	8A
H 2.1																	
Li 1.0	**Be** 1.5											**B** 2.0	**C** 2.5	**N** 3.0	**O** 3.5	**F** 4.0	
Na 0.9	**Mg** 1.2											**Al** 1.5	**Si** 1.8	**P** 2.1	**S** 2.5	**Cl** 3.0	
K 0.8	**Ca** 1.0	**Sc** 1.3	**Ti** 1.5	**V** 1.6	**Cr** 1.6	**Mn** 1.5	**Fe** 1.8	**Co** 1.9	**Ni** 1.9	**Cu** 1.9	**Zn** 1.6	**Ga** 1.6	**Ge** 1.8	**As** 2.0	**Se** 2.4	**Br** 2.8	**Kr** 3.0
Rb 0.8	**Sr** 1.0	**Y** 1.2	**Zr** 1.4	**Nb** 1.6	**Mo** 1.8	**Tc** 1.9	**Ru** 2.2	**Rh** 2.2	**Pd** 2.2	**Ag** 1.9	**Cd** 1.7	**In** 1.7	**Sn** 1.8	**Sb** 1.9	**Te** 2.1	**I** 2.5	**Xe** 2.6
Cs 0.7	**Ba** 0.9	**La-Lu** 1.0-1.2	**Hf** 1.3	**Ta** 1.5	**W** 1.7	**Re** 1.9	**Os** 2.2	**Ir** 2.2	**Pt** 2.2	**Au** 2.4	**Hg** 1.9	**Tl** 1.8	**Pb** 1.9	**Bi** 1.9	**Po** 2.0	**At** 2.2	
Fr 0.7	**Ra** 0.9																

Figura 9.5 Electronegatividad de los elementos comunes.

los halógenos, el oxígeno, el nitrógeno y el azufre, se ubican en el ángulo superior derecho de la tabla periódica, y los elementos menos electronegativos (los metales alcalinos y alcalinotérreos) se agrupan en el ángulo inferior izquierdo. Estas tendencias son fácilmente aparentes en una gráfica, como se ilustra en la figura 9.6.

Los átomos de los elementos con grandes diferencias de electronegatividad tienden a formar enlaces iónicos (como los que existen en el NaCl y CaO) entre sí, porque el átomo del elemento menos electronegativo cede su(s) electrón(es) al átomo del elemento más electronegativo. Un enlace iónico por lo general une un átomo de un elemento metálico con un átomo de un elemento no metálico. Los átomos de elementos con electronegatividades parecidas tienden a formar entre ellos enlaces covalentes polares porque el desplazamiento de la densidad electrónica suele ser pequeño. En la mayoría de los enlaces covalentes participan átomos de elementos no metálicos. Sólo los átomos del mismo elemento, con igual electronegatividad, se unen

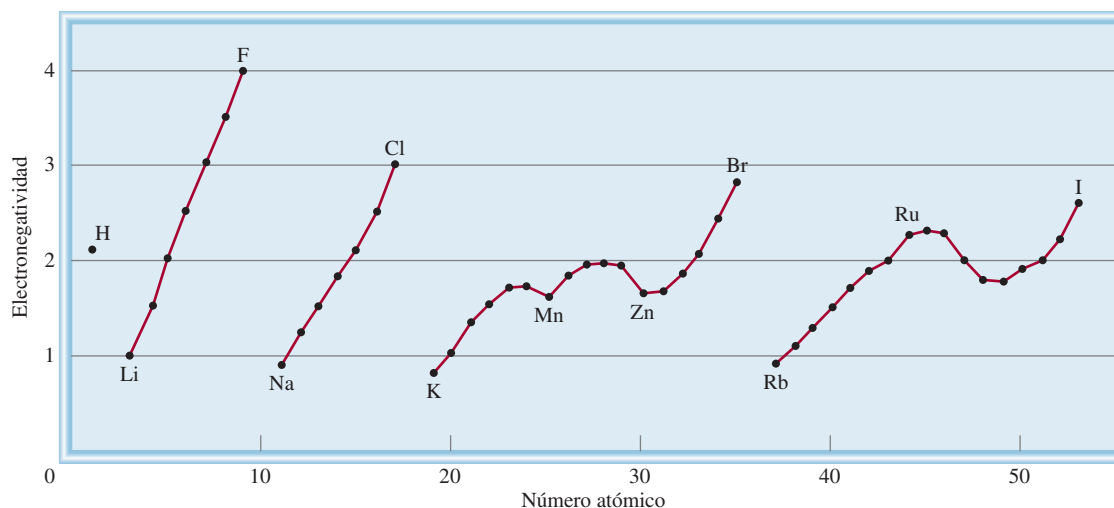



Figura 9.6 Variación de la electronegatividad con el número atómico. Los halógenos tienen las electronegatividades más altas, y los metales alcalinos, las más bajas.

por medio de un enlace covalente puro. Estas tendencias y características son las esperadas, de acuerdo con lo que se sabe de la energía de ionización y la afinidad electrónica.

Aunque no hay una distinción tajante entre un enlace polar y un enlace iónico, la siguiente regla ayuda a distinguirlos. El enlace iónico se forma cuando la diferencia de electronegatividad entre dos átomos enlazados es de 2.0 o más. Esta regla se aplica para la mayoría pero no para todos los compuestos iónicos. A veces, los químicos emplean el término de *carácter iónico porcentual* para describir la naturaleza de un enlace. Un enlace iónico puro tendría un carácter iónico de 100%, aunque no se conoce dicho enlace, en tanto que un enlace covalente puro o no polar tiene 0% de carácter iónico. En la figura 9.7 se muestra la correlación que existe entre el carácter iónico porcentual de un enlace y la diferencia de electronegatividad entre los átomos enlazados.

Figura 9.7 Relación entre el carácter iónico porcentual y la diferencia de electronegatividad.

Los conceptos de electronegatividad y afinidad electrónica están relacionados pero son diferentes. Ambas propiedades indican la tendencia de un átomo para atraer electrones. Sin embargo, la afinidad electrónica se refiere a la atracción de un átomo aislado por un electrón adicional, en tanto que la electronegatividad es una medida de la habilidad de un átomo (enlazado con otro) para atraer los electrones compartidos. Además, la afinidad electrónica es una cantidad susceptible de medirse en forma experimental, en tanto que la electronegatividad es un valor estimado que no se puede medir.

El ejemplo 9.2 muestra cómo el conocimiento de la electronegatividad ayuda a determinar si un enlace químico es covalente o iónico.

EJEMPLO 9.2

Clasifique los siguientes enlaces como iónicos, covalentes polares o covalentes puros: *a*) el enlace en HCl, *b*) el enlace en KF y *c*) el enlace CC en H_3CCH_3.

Estrategia Seguimos la regla de la diferencia de electronegatividad igual a 2.0 y buscamos los valores en la figura 9.5.

Los elementos más electronegativos son los no metales (grupos 5A-7A), y los elementos menos electronegativos son los metales alcalinos y alcalinotérreos (grupos 1A-2A), y el aluminio (grupo 3A). El berilio es el primer miembro del grupo 2A, y principalmente forma compuestos covalentes.

Solución *a*) La diferencia de electronegatividad entre H y Cl es 0.9, la cual es apreciable pero no suficiente (por la regla de la diferencia igual a 2.0) para clasificar el HCl como un compuesto iónico. Por consiguiente, el enlace entre H y Cl es covalente polar.

b) La diferencia de electronegatividad entre K y F es 3.2, muy superior a 2.0, el valor de referencia; por tanto, el enlace entre K y F es iónico.

c) Los dos átomos de C son idénticos en todos sus aspectos: están enlazados entre sí y cada uno se halla unido a tres átomos de H. En consecuencia, el enlace que los une es covalente puro.

Problemas similares: 9.39, 9.40.

Ejercicio de práctica De los enlaces siguientes, ¿cuál es covalente?, ¿cuál es covalente polar? y ¿cuál es iónico? *a*) el enlace en CsCl, *b*) el enlace en H_2S, *c*) el enlace NN en H_2NNH_2.

Revisión de conceptos

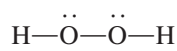
Escriba las fórmulas de los hidruros binarios para los elementos del segundo periodo (LiH a HF). Ilustre el cambio de carácter iónico a covalente de estos compuestos. Observe que el berilio se comporta diferente del resto de los metales del grupo 2A (vea la página 344).

Electronegatividad y número de oxidación

En el capítulo 4 presentamos las reglas para asignar números de oxidación a los elementos que están formando compuestos. El concepto de electronegatividad se basa en estas reglas. En esencia, el número de oxidación se refiere al número de cargas que tendría un átomo si los electrones fueran transferidos por completo al átomo más electronegativo de los átomos que forman una molécula.

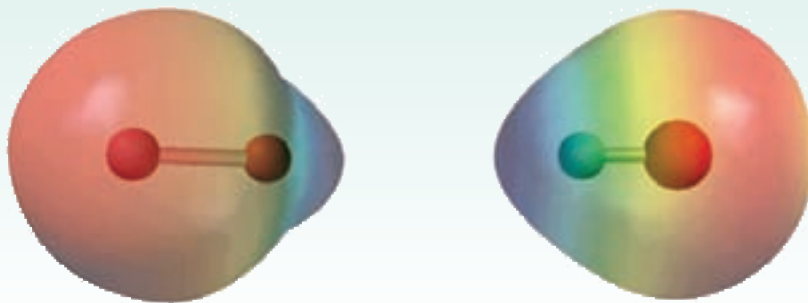
Examine la molécula de NH_3, donde el átomo de N forma tres enlaces sencillos con los átomos de H. Como el N es más electronegativo que el H, la densidad electrónica se desplazará desde H hacia N. Si la transferencia de carga fuera completa, cada H donaría un electrón al N, que tendría una carga total de –3, en tanto que cada H tendría una carga de +1. Así, en la molécula de NH_3, al N se le asigna un número de oxidación de –3 y al H un número de oxidación de +1.

El oxígeno suele tener un número de oxidación de –2 en sus compuestos, excepto en el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), cuya estructura de Lewis es:

$$\mathrm{H{-}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}{-}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}{-}H}$$

Un enlace entre átomos idénticos no contribuye al número de oxidación de esos átomos porque el par de electrones del enlace está *igualmente* compartido. Como el H tiene un número de oxidación de +1, cada átomo de O tiene un número de oxidación de –1.

¿Queda claro por qué el flúor siempre tiene un número de oxidación de –1? Es el elemento más electronegativo conocido y *siempre* forma un enlace sencillo en sus compuestos. Por tanto, siempre llevará una carga de –1 suponiendo una transferencia completa del electrón.

Revisión de conceptos

Identifique los mapas de potencial electrostático mostrados aquí con HCl y LiH. En ambos diagramas, el átomo del H está a la izquierda.

9.6 Escritura de las estructuras de Lewis

Aunque la regla del octeto y las estructuras de Lewis no dan una visión completa del enlace covalente, son de gran utilidad para representar los enlaces en muchos compuestos y explicar las propiedades y reacciones de las moléculas. Por esta razón, es conveniente practicar la escritura de las estructuras de Lewis de los compuestos. Los pasos básicos son los siguientes:

1. Escriba la estructura fundamental del compuesto mediante símbolos químicos para mostrar qué átomos están unidos entre sí. Para compuestos sencillos, esto es relativamente fácil. Para compuestos complejos debemos tener más información o hacer predicciones

razonables. En general, el átomo menos electronegativo ocupa la posición central. El hidrógeno y el flúor suelen ocupar las posiciones terminales en las estructuras de Lewis.

2. Cuente el número total de electrones de valencia presentes y, si fuera necesario, consulte la figura 9.1. En los aniones poliatómicos, sume el número total de cargas negativas. (Por ejemplo, en el ion CO_3^{2-} añadimos dos electrones porque la carga 2– indica que hay dos electrones adicionales, además de los que aportan los átomos.) En los cationes poliatómicos restamos el número de cargas positivas del total. (Así, para el NH_4^+ restamos un electrón porque la carga +1 indica la pérdida de un electrón del grupo de los átomos.)
3. Dibuje un enlace covalente sencillo entre el átomo central y cada uno de los átomos que lo rodean. Complete los octetos de los átomos enlazados al átomo central. (Tenga presente que la capa de valencia del átomo de hidrógeno se completa con sólo dos electrones.) Los electrones pertenecientes al átomo central o a los átomos que lo rodean deben quedar representados como pares libres si no participan en el enlace. El número total de electrones empleados es el que se determinó en el paso 2.
4. Después de terminar los pasos 1-3, si el átomo central tiene menos de ocho electrones, trate de formar enlaces dobles o triples entre el átomo central y los átomos que lo rodean, utilizando los pares libres de los átomos circundantes para completar el octeto del átomo central.

El hidrógeno sigue una “regla del dueto” cuando se dibujan las estructuras de Lewis.

Los ejemplos 9.3, 9.4 y 9.5 muestran el procedimiento de cuatro pasos para escribir las estructuras de Lewis de un compuesto y de un ion.

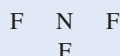
EJEMPLO 9.3

Escriba la estructura de Lewis del trifluoruro de nitrógeno (NF_3), donde los tres átomos de F están enlazados al átomo de N.

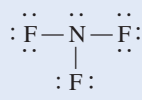
El NF_3 es un gas incoloro, inodoro e inerte.

Solución Seguimos el procedimiento anterior para escribir la estructura de Lewis.

Paso 1: El átomo de N es menos electronegativo que el F, así que la estructura básica del NF_3 es:

```
F   N   F
    F
```

Paso 2: Las configuraciones electrónicas de las capas externas del N y F son $2s^22p^3$ y $2s^22p^5$, respectivamente. Así es que hay 5 + (3 × 7), o 26, electrones de valencia para el NF_3.

Paso 3: Dibujamos un enlace covalente sencillo entre el N y cada F y completamos los octetos para los átomos de F. Los dos electrones que restan los colocamos en el N:

```
 ..   ..   ..
:F — N — F:
 ¨    |    ¨
     :F:
      ¨
```

Debido a que la estructura satisface la regla del octeto para todos los átomos, no es necesario el paso 4.

Verificación Cuente los electrones de valencia en el NF_3 (en los enlaces y en los pares libres). El resultado es 26, el mismo número de electrones de valencia en los tres átomos de F (3 × 7 = 21) y en un átomo de N (5).

Problema similar: 9.45.

Ejercicio de práctica Escriba la estructura de Lewis para el disulfuro de carbono (CS_2).

HNO_3 es un electrolito fuerte

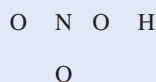
EJEMPLO 9.4

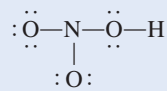
Escriba la estructura de Lewis para el ácido nítrico (HNO_3), donde los tres átomos de O están enlazados al átomo central de N y el átomo de H que se ioniza se enlaza con uno de los átomos de O.

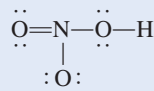
Solución Seguimos el procedimiento antes indicado para escribir la estructura de Lewis.

Paso 1: La estructura básica del HNO_3 es

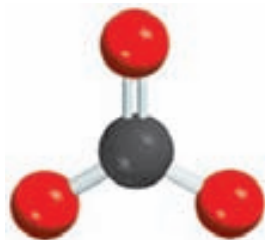
O N O H

O

Paso 2: Las configuraciones electrónicas de las capas externas de N, O y H son: $2s^22p^3$, $2s^22p^4$ y $1s^1$, respectivamente, de modo que hay $5 + (3 \times 6) + 1$, o 24 electrones de valencia que se deben tomar en cuenta en el HNO_3.

Paso 3: Dibujamos un enlace covalente sencillo entre el N y cada uno de los tres átomos de O y entre uno de estos átomos y el átomo de H. En seguida lo llenamos con los electrones necesarios para satisfacer la regla del octeto para los átomos de O:

Paso 4: Observamos que esta estructura satisface la regla del octeto para todos los átomos de O pero no para el átomo N, que sólo tiene seis electrones. Por tanto, movemos un par libre de electrones de uno de los átomos de O de los extremos para formar otro enlace con el N. Así, la regla del octeto también se cumple para este átomo:

O=N—O—H
|
:O:

Verificación Debe asegurarse de que todos los átomos (excepto el H) cumplan con la regla del octeto. Cuente los electrones de valencia en el HNO_3 (en los enlaces y en los pares libres). El resultado es 24, el mismo que el número total de electrones de valencia de tres átomos de O ($3 \times 6 = 18$), un átomo de N (5) y un átomo H (1).

Problema similar: 9.45.

Ejercicio de práctica Escriba la estructura de Lewis para el ácido fórmico (HCOOH).

CO_3^{2-}

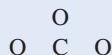
EJEMPLO 9.5

Escriba la estructura de Lewis para el ion carbonato (CO_3^{2-}).

Solución Seguimos el procedimiento antes indicado para escribir la estructura de Lewis y observamos que éste es un anión con dos cargas negativas.

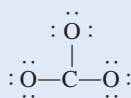
Paso 1: Podemos deducir la estructura básica del ion carbonato ya que sabemos que el C es menos electronegativo que el O. Por tanto, es más probable que ocupe la posición central, como sigue:

O

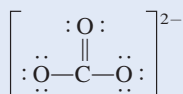
O C O

(continúa)

Paso 2: Las configuraciones electrónicas de las capas externas de C y O son $2s^22p^2$ y $2s^22p^4$, respectivamente, y el ion en sí tiene dos cargas negativas. Entonces, el número total de electrones es $4 + (3 \times 6) + 2$, o 24.

Paso 3: Dibujamos un enlace covalente sencillo entre el C y cada O y se cumple con la regla del octeto para los átomos de O:

```
         ..
        :O:
   ..    |    ..
  :O—————C————O:
   ..         ..
```

Esta estructura muestra los 24 electrones.

Paso 4: La regla del octeto se satisface para los átomos de O, mas no para el átomo de C. Por tanto, debemos mover un par libre de uno de los átomos de O para formar otro enlace con C. Así, la regla del octeto también se satisface para el átomo de C:

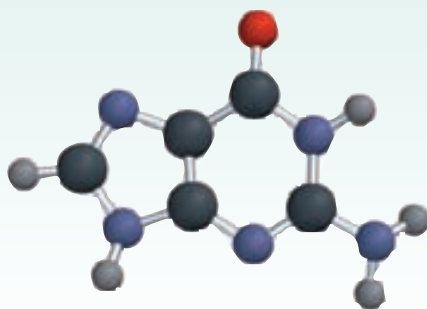
```
 ⌈       :O:       ⌉2−
 |  ..    ‖    ..  |
 | :O—————C————O:  |
 ⌊  ..         ..  ⌋
```

Utilizamos los corchetes para indicar que la carga −2 se encuentra en la molécula completa.

Verificación Asegúrese de que todos los átomos satisfagan la regla del octeto. Cuente los electrones de valencia del CO_3^{2-} (en enlaces químicos y en pares libres). El resultado es 24, el mismo que el número total de electrones de valencia de tres átomos de O ($3 \times 6 = 18$), un átomo de C (4), y dos cargas negativas (2).

Problema similar: 9.44.

Ejercicio de práctica Escriba la estructura de Lewis para el ion nitrito (NO_2^-).

Revisión de conceptos

El modelo molecular mostrado aquí representa la guanina, un componente molecular del ADN. En este modelo se presentan únicamente las conexiones entre los átomos. Dibuje una estructura de Lewis completa de la molécula que muestre todos los enlaces múltiples y pares libres. (Para el código de color, busque dentro de las guardas.)

9.7 Carga formal y estructura de Lewis

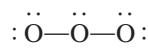
Cuando se compara el número de electrones de un átomo aislado con los electrones asociados al mismo átomo en una estructura de Lewis, podemos determinar la distribución electrónica en la molécula y dibujar la estructura de Lewis más probable. El procedimiento para contar los electrones es como sigue: en un átomo aislado, el número de electrones asociados es simplemente el número de electrones de valencia. (Como siempre, no necesitamos considerar los electrones internos.) En una molécula, los electrones asociados a un átomo son sus pares libres

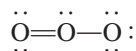
más los electrones del par o los pares de enlace entre ese átomo y otro átomo o átomos. Sin embargo, como los electrones se comparten en un enlace, los electrones del par enlazante se deben dividir equitativamente entre los átomos que forman el enlace. La *diferencia de carga eléctrica entre los electrones de valencia de un átomo aislado y el número de electrones asignados a ese átomo en una estructura de Lewis* es la ***carga formal*** del átomo.

Para asignar el número de electrones a un átomo en una estructura de Lewis procedemos de la siguiente forma:

- Todos los electrones no enlazantes del átomo se asignan al átomo.
- Rompemos los enlaces entre el átomo y los otros átomos y asignamos la mitad de los electrones enlazantes al átomo.

El concepto de carga formal lo mostramos con la molécula de ozono (O_3). Siguiendo los pasos que usamos en los ejemplos 9.3 y 9.4, dibujamos la estructura básica del O_3 y en seguida agregamos enlaces y electrones para satisfacer la regla del octeto para los dos átomos de los extremos:

Ozono líquido por debajo de su punto de ebullición (–111.3°C). El ozono es un gas tóxico color ligeramente azul y de olor acre.

Observe que aunque utilizamos todos los electrones disponibles, la regla del octeto no se cumplió para el átomo central. Para resolver esto, convertimos un par libre de uno de los átomos terminales en un segundo enlace entre ese átomo y el átomo central, como sigue:

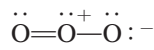
$$\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}{=}\ddot{O}{-}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:$$

Ahora se puede calcular la carga formal de cada átomo del O_3 mediante el siguiente esquema:

Asigne la mitad de los electrones enlazantes a cada átomo.

$$\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}{=}\ddot{O}{-}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:$$

	O	O	O
e^- asignados al átomo	6	6	6
de valencia e^-	6	5	7
Diferencia (carga formal)	0	+1	−1

donde las líneas onduladas rojas denotan la ruptura de los enlaces. Observe que la ruptura de un enlace sencillo da como resultado la transferencia de un electrón, la ruptura de un enlace doble produce la transferencia de dos electrones a cada uno de los átomos enlazados, y así sucesivamente. Así, las cargas formales de los átomos en O_3 son

$$\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}{=}\overset{+}{\ddot{O}}{-}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:^{-}$$

Para una sola carga positiva o negativa omitimos el número 1.

Las siguientes reglas son útiles para escribir las cargas formales:

En la determinación de las cargas formales, los átomos en la molécula (o ion) tienen más electrones que sus electrones de valencia (carga formal negativa), o los átomos tienen menos electrones que sus electrones de valencia (carga formal positiva).

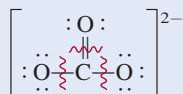
1. En las moléculas, la suma de las cargas formales debe ser cero porque las moléculas son especies eléctricamente neutras. (Esta regla se aplica, por ejemplo, para la molécula de O_3.)
2. En los cationes, la suma de las cargas formales debe ser igual a la carga positiva. En los aniones la suma de las cargas formales debe ser igual a la carga negativa.

Observe que las cargas formales nos ayudan a conservar la pista de los electrones de valencia y conseguir una imagen cualitativa de la distribución de carga en una molécula. No debemos de interpretar las cargas formales como transferencia real y completa de electrones. En la molécula de O_3, por ejemplo, los estudios experimentales muestran que el átomo central de O tiene una carga parcial positiva en tanto que los átomos terminales tienen una carga parcial negativa, sin embargo, no hay evidencia de que haya una transferencia completa de electrones de un átomo al otro.

EJEMPLO 9.6

Escriba las cargas formales en el ion carbonato.

Estrategia La estructura de Lewis del ion carbonato se desarrolló en el ejemplo 9.5:

$$\left[\begin{array}{c} :\ddot{O}: \\ \| \\ :\ddot{O}-C-\ddot{O}: \end{array} \right]^{2-}$$

Las cargas formales de los átomos se calculan mediante el procedimiento descrito.

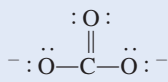
Solución Restamos el número de electrones no enlazantes y la mitad de los electrones de enlace a los electrones de valencia de cada átomo.

El átomo de C: El átomo de C tiene cuatro electrones de valencia y no hay electrones no enlazantes en el átomo en la estructura de Lewis. La ruptura del enlace doble y de dos enlaces sencillos produce la transferencia de cuatro electrones al átomo de C. Así, la carga formal es 4 – 4 = 0.

El átomo de O en C═O: El átomo de O tiene seis electrones de valencia y hay cuatro electrones no enlazantes en el átomo. La ruptura del enlace doble da como resultado la transferencia de dos electrones al átomo de O. Aquí la carga formal es 6 – 4 – 2 = 0.

El átomo de O en C—O: Este átomo tiene seis electrones no enlazantes y la ruptura del único enlace le transfiere otro electrón. Así, la carga formal es 6 – 6 – 1 = –1.

Por tanto, la estructura de Lewis para CO_3^{2-} con cargas formales es:

$$\begin{array}{c} :\ddot{O}: \\ \| \\ {}^{-}:\ddot{O}-C-\ddot{O}:^{-} \end{array}$$

Verificación Observe que la suma de las cargas formales es –2, la misma que la carga en el ion carbonato.

Problema similar: 9.46.

Ejercicio de práctica Escriba las cargas formales para el ion nitrito (NO_2^-).

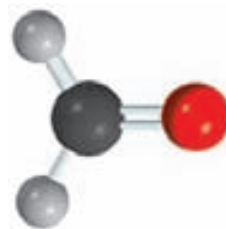
Algunas veces, una especie dada puede tener más de una estructura de Lewis. En ese caso seleccionamos la más adecuada a partir de las cargas formales y las siguientes reglas:

- Para moléculas neutras es preferible la estructura de Lewis que no tenga cargas formales en vez de aquella en la que haya cargas formales.
- Son menos probables las estructuras de Lewis con cargas formales grandes (+2, +3 y/o –2, –3 o más) que las que tienen cargas formales pequeñas.
- Cuando existen varias estructuras de Lewis con la misma distribución de cargas formales, la estructura más razonable es la que lleve las cargas formales negativas en los átomos más electronegativos.

El ejemplo 9.7 muestra la utilidad de las cargas formales para facilitar la elección de la estructura de Lewis correcta para una molécula.

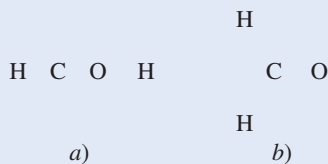
EJEMPLO 9.7

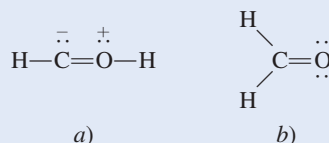
El formaldehído (CH_2O) es un líquido de olor desagradable, que tradicionalmente se ha utilizado para preservar animales de laboratorio. Dibuje la estructura de Lewis más probable para este compuesto.

(continúa)

CH_2O

Estrategia Una estructura de Lewis probable debe satisfacer la regla del octeto para todos los elementos, con excepción del H, y sus cargas formales (si es que las hay) deben estar distribuidas de acuerdo con los lineamientos de la electronegatividad.

Solución Las dos posibles estructuras básicas son

```
                          H
H  C  O  H
                            C   O
                          H
     a)                     b)
```

Primero dibujamos las estructuras de Lewis para cada una de estas posibilidades:

```
                        H
    −   +                \     ..
H—C̈=Ö—H                C=O
                         /     ..
                        H
     a)                     b)
```

Para mostrar las cargas formales, seguimos el procedimiento del ejemplo 9.6. En *a*) el átomo de C tiene un total de cinco electrones (un par libre más tres electrones de la ruptura de un enlace sencillo y uno doble). Debido a que el C tiene cuatro electrones de valencia, la carga formal en el átomo es 4 – 5 = –1. El átomo de O tiene un total de cinco electrones (un par libre y tres electrones provenientes de la ruptura de un enlace sencillo y uno doble). Debido a que el O tiene seis electrones de valencia, la carga formal del átomo es 6 – 5 = +1. En *b*) el átomo de C tiene un total de cuatro electrones de la ruptura de los dos enlaces sencillos y del enlace doble, por lo que su carga formal es 4 – 4 = 0. El átomo de O tiene un total de seis electrones (dos pares libres y dos electrones de la ruptura del enlace doble). Así, la carga formal en el átomo es 6 – 6 = 0. Aunque ambas estructuras satisfacen la regla del octeto, *b*) es la estructura más probable debido a que no presenta cargas formales.

Verificación En cada caso asegúrese de que el número total de electrones de valencia sea 12. Sugiera otras dos razones por las cuales la estructura *a*) es la menos probable.

Problema similar: 9.47.

Ejercicio de práctica Dibuje la estructura de Lewis más adecuada para una molécula que contiene un átomo de N, un átomo de C y un átomo de H.

9.8 El concepto de resonancia

Al dibujar la estructura de Lewis del ozono (O_3) satisfacemos la regla del octeto para el átomo central porque colocamos un enlace doble entre este átomo y uno de los dos átomos de O externos. De hecho, el enlace doble lo podemos colocar en cualquier extremo de la molécula, como se muestra en estas dos estructuras de Lewis equivalentes:

$$\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}=\overset{+}{\ddot{O}}-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:^{-} \qquad {}^{-}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}-\overset{+}{\ddot{O}}=\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}$$

Mapa del potencial electrostático del O_3. La densidad electrónica está distribuida de manera uniforme entre los dos átomos de O de los extremos.

Sin embargo, ninguna de estas dos estructuras de Lewis explica las longitudes de enlace conocidas en el O_3.

Esperaríamos que el enlace O—O en el O_3 fuera más largo que el enlace O=O debido a que se sabe que los enlaces dobles son más cortos que los sencillos. No obstante, los resultados experimentales indican que los dos enlaces oxígeno-oxígeno tienen la misma longitud (128 pm). Para resolver esta discrepancia escribimos *ambas* estructuras de Lewis para representar la molécula de ozono:

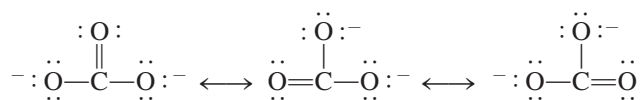
$$\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}=\overset{+}{\ddot{O}}-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:^{-} \longleftrightarrow {}^{-}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}-\overset{+}{\ddot{O}}=\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}$$

Cada una de estas estructuras se conoce como estructura de resonancia. Una ***estructura de resonancia*** es, por tanto, *una de dos o más estructuras de Lewis para una sola molécula que no se puede representar exactamente con una sola estructura de Lewis*. La doble flecha señala que las estructuras mostradas son estructuras de resonancia.

El término ***resonancia*** ya sugiere que *se utilizan dos o más estructuras de Lewis para representar una molécula particular*. Como el viajero medieval europeo que regresó de África y describió al rinoceronte como una cruza entre un grifón y un unicornio (dos animales familiares pero imaginarios), en forma similar describimos el ozono, una molécula real, en términos de dos estructuras familiares pero que no existen.

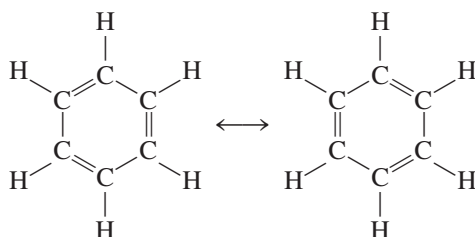
El error más frecuente sobre el concepto de resonancia es creer que una molécula como el ozono cambia rápido de una a otra estructura. Recuerde que *ninguna* de las estructuras de resonancia representa realmente a la molécula, ésta tiene su propia estructura estable única. La "resonancia" es una invención humana, diseñada para indicar las limitaciones de estos sencillos modelos de enlace. Siguiendo con la analogía recién descrita, un rinoceronte es una criatura distinta, ¡no una oscilación entre un grifón y un unicornio míticos!

El ion carbonato proporciona otro ejemplo de resonancia:

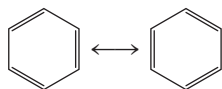
$$^{-}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}-\overset{\overset{:O:}{\|}}{C}-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:^{-} \longleftrightarrow \ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}=\overset{\overset{:\ddot{O}:^{-}}{|}}{C}-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:^{-} \longleftrightarrow {}^{-}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}-\overset{\overset{:\ddot{O}:^{-}}{|}}{C}=\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}$$

De acuerdo con la evidencia experimental, todos los enlaces carbono-oxígeno en el CO_3^{2-} son equivalentes. Por tanto, las propiedades del ion carbonato se explican mejor tomando sus estructuras de resonancia en forma conjunta.

El concepto de resonancia se aplica igualmente bien a sistemas orgánicos. Un ejemplo conocido es la molécula de benceno (C_6H_6):

La estructura hexagonal del benceno fue propuesta por primera vez por el químico alemán August Kekulé (1829-1896).

$$\longleftrightarrow$$

Si una de estas estructuras de resonancia pudiera corresponder a la estructura real del benceno, habría dos longitudes de enlace diferentes entre los átomos de C adyacentes: una sería característica de un enlace sencillo y la otra tendría la longitud de un enlace doble. De hecho, la longitud entre todos los átomos de C adyacentes en el benceno es de 140 pm, un valor que está entre la longitud de un enlace C—C (154 pm) y de un enlace C═C (133 pm).

Una forma más simple de dibujar la estructura de la molécula de benceno y de otros compuestos que contienen el "anillo benceno" es exponer sólo el esqueleto y no los átomos de carbono e hidrógeno. Con esta convención, las estructuras de resonancia quedarán representadas por

$$\longleftrightarrow$$

Observe que se han omitido los átomos de C en los vértices del hexágono y todos los átomos de H, aunque se sobreentiende que existen. Sólo se muestran los enlaces entre los átomos de C.

Es importante recordar esta regla al dibujar estructuras de resonancia: las posiciones de los electrones, pero no las de los átomos, se pueden redistribuir en estructuras de resonancia distintas. En otras palabras, los mismos átomos deben estar enlazados entre sí en todas las estructuras de resonancia de una especie dada.

Hasta ahora, las estructuras de resonancia mostradas en los ejemplos contribuyen por igual a la estructura real de las moléculas y del ion. Esto no siempre sucede, como veremos en el ejemplo 9.8.

EJEMPLO 9.8

Dibuje tres estructuras de resonancia para la molécula de óxido nitroso, N_2O (su disposición atómica es NNO). Indique las cargas formales. Clasifique las estructuras por su importancia relativa con respecto a las propiedades de la molécula.

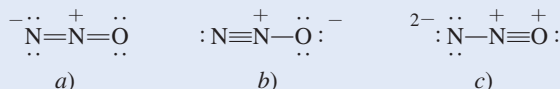
Estrategia La estructura básica del N_2O es

N N O

Seguimos el procedimiento usado para dibujar las estructuras de Lewis y calcular las cargas formales en los ejemplos 9.5 y 9.6.

Solución Las tres estructuras de resonancia son

$$\overset{-}{\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{N}}}=\overset{+}{N}=\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{O}} \qquad :N\equiv\overset{+}{N}-\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{O}}:^{-} \qquad ^{2-}:\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{N}}-\overset{+}{N}\equiv\overset{+}{O}:$$

a) *b*) *c*)

Estructuras de resonancia con cargas formales mayores que +2 o −2 suelen considerarse muy improbables y pueden descartarse.

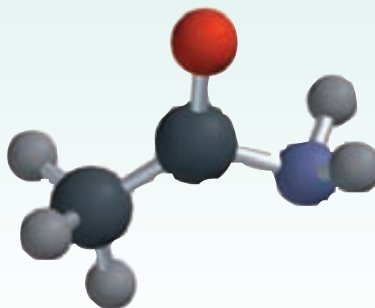
Observamos que las tres estructuras exhiben cargas formales. La estructura *b*) es la más importante debido a que la carga negativa está en el átomo de oxígeno más electronegativo. La estructura *c*) es la menos importante debido a que tiene una separación mayor de cargas formales. También, la carga positiva está en el átomo de oxígeno más electronegativo.

Verificación Asegúrese de que no hay cambio en las posiciones y estructuras de los átomos. Debido a que N tiene cinco electrones de valencia y O tiene seis electrones de valencia, el número total de los electrones de valencia es $5 \times 2 + 6 = 16$. La suma de cargas formales es cero en cada estructura.

Problemas similares: 9.51, 9.56.

Ejercicio de práctica Dibuje tres estructuras de resonancia para el ion tiocianato, SCN^-. Clasifique las estructuras en orden de importancia decreciente.

Revisión de conceptos

El modelo molecular aquí mostrado representa la acetamida, que se usa como disolvente orgánico. En este modelo sólo se muestran las conexiones entre los átomos. Dibuje dos estructuras de resonancia para la molécula y muestre las posiciones de los enlaces múltiples y cargas formales. (Para el código de color, vea las guardas.)

9.9 Excepciones a la regla del octeto

Como se mencionó antes, la regla del octeto se aplica principalmente a los elementos del segundo periodo. Las excepciones a la regla del octeto caen en tres categorías que se distinguen por un octeto incompleto, un número impar de electrones o más de ocho electrones de valencia alrededor del átomo central.

El octeto incompleto

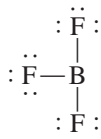
En algunos compuestos, el número de electrones que rodean al átomo central de una molécula estable es inferior a ocho. Considere, por ejemplo, el berilio, un elemento del grupo 2A (y del segundo periodo). La configuración electrónica del berilio es $1s^22s^2$; tiene dos electrones de valencia en el orbital $2s$. En fase gaseosa, el hidruro de berilio (BeH_2) existe como moléculas discretas. La estructura de Lewis del BeH_2 es

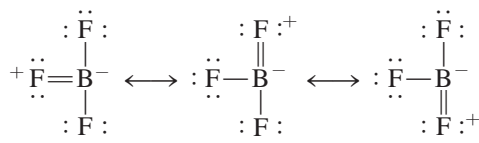
El berilio, a diferencia de los demás elementos del grupo 2A, forma principalmente compuestos covalentes, de los cuales el BeH_2 es un ejemplo.

$$\mathrm{H — Be — H}$$

Como se observa, sólo cuatro electrones rodean al átomo de Be y no hay forma de satisfacer la regla del octeto para el berilio en esta molécula.

Los elementos del grupo 3A, en particular el boro y el aluminio, también tienden a formar compuestos cuyos átomos se rodean de menos de ocho electrones. Tomemos el boro como ejemplo. En virtud de que su configuración electrónica es $1s^22s^22p^1$, tiene en total tres electrones de valencia. El boro reacciona con los halógenos y forma un tipo de compuestos que tienen la fórmula general BX_3, donde X es un átomo de halógeno. Así, en el trifluoruro de boro sólo seis electrones rodean al átomo de boro:

```
      ..
     :F:
      |
  ..  |
 :F—B
  ..  |
     :F:
      ..
```

Las siguientes estructuras de resonancia contienen un enlace doble entre B y F y satisfacen la regla del octeto para el boro:

```
     ..              :F:+              ..
    :F:               ||              :F:
     |        ..      ||        ..     |
 +F=B−  ⟷  :F—B−   ⟷  :F—B−
  ..  |        ..     |         ..     ||
    :F:              :F:              :F:+
     ..               ..
```

El hecho de que la longitud de enlace B—F en el BF_3 (130.9 pm) sea más corta que la de un enlace sencillo (137.3 pm) favorece a las estructuras de resonancia, aunque cada una tenga la carga formal negativa sobre el átomo de B y la carga formal positiva en el átomo de F más electronegativo.

Aunque el trifluoruro de boro es estable reacciona rápidamente con amoniaco. Esta reacción se representa mejor con estructuras de Lewis en las que el boro tiene sólo seis electrones de valencia alrededor:

```
    ..                         ..
   :F:     H                  :F:    H
    |      |                   |     |
 ..  |      |              ..   |     |
:F—B  +  :N—H  ⟶  :F—B−—N+—H
 ..  |      |              ..   |     |
   :F:     H                  :F:    H
    ..                         ..
```

Al parecer, las propiedades del BF_3 se explican mejor por las cuatro estructuras de resonancia.

$NH_3 + BF_3 \longrightarrow H_3N–BF_3$

El enlace B—N en el compuesto de la página 389 es diferente de los enlaces covalentes presentados hasta ahora porque el átomo de N aporta los dos electrones. Este tipo de enlace se denomina ***enlace covalente coordinado*** (también conocido como *enlace dativo*), y se define como un *enlace covalente en el que uno de los átomos cede los dos electrones*. Aunque las propiedades de un enlace covalente coordinado son parecidas a las de un enlace covalente normal (dado que todos los electrones son iguales, sin importar su origen), la distinción es útil para hacer un seguimiento de los electrones de valencia y asignar cargas formales.

Moléculas con número impar de electrones

Algunas moléculas contienen un número *impar* de electrones. Entre ellas se encuentra el óxido nítrico (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO_2):

$$\dot{N}{=}O \qquad O{=}\dot{N}^{+}{-}O:^{-}$$

Puesto que requerimos un número par de electrones para completar ocho, la regla del octeto no puede cumplirse para todos los átomos en cualquiera de estas moléculas.

Las moléculas con número impar de electrones algunas veces se denominan *radicales*. Muchos radicales son altamente reactivos. La razón es que el electrón desapareado tiende a formar un enlace covalente con un electrón desapareado de otra molécula. Por ejemplo, cuando dos moléculas de dióxido de nitrógeno chocan, forman tetróxido de dinitrógeno en el cual la regla del octeto se satisface para los átomos de N y de O.

$$O_2\dot{N} + \dot{N}O_2 \longrightarrow O_2N{-}NO_2$$

El octeto expandido

Los átomos de los elementos del segundo periodo no tienen más de ocho electrones de valencia alrededor del átomo central, pero los átomos de los elementos del tercer periodo de la tabla periódica en adelante forman algunos compuestos en los que hay más de ocho electrones alrededor del átomo central. Además de los orbitales 3*s* y 3*p*, los elementos del tercer periodo también tienen orbitales 3*d* que pueden formar enlaces. Estos orbitales permiten que un átomo forme un *octeto expandido*. Entre los compuestos que poseen este tipo de octeto se encuentra el hexafluoruro de azufre, un compuesto muy estable. La configuración electrónica del azufre es $[Ne]3s^23p^4$. En el SF_6, cada uno de los seis electrones de valencia del azufre forma un enlace covalente con un átomo de flúor, de tal forma que hay doce electrones alrededor del átomo central de azufre:

1A 2A 3A 4A 5A 6A 7A 8A

Amarillo: los elementos del segundo periodo no pueden tener un octeto expandido. Azul: los elementos del tercer periodo y los que les siguen pueden tener un octeto expandido. Verde: los gases nobles por lo general sólo tienen un octeto expandido.

En el capítulo 10 veremos que estos doce electrones, o seis pares de enlace, se acomodan en seis orbitales provenientes de un orbital 3*s*, tres 3*p* y dos de los cinco orbitales 3*d*. El azufre también forma muchos compuestos en los que se cumple la regla del octeto. Por ejemplo, en el dicloruro de azufre, el S está rodeado por sólo ocho electrones:

El dicloruro de azufre es un líquido tóxico, de olor pestilente y de color rojo cereza (punto de ebullición: 59°C).

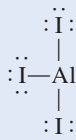
$$:\ddot{Cl}{-}\ddot{S}{-}\ddot{Cl}:$$

Los ejemplos 9.9-9.11 se refieren a compuestos que no siguen la regla del octeto.

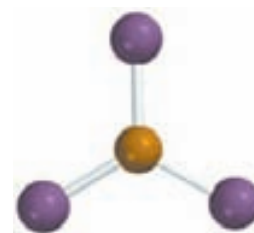
EJEMPLO 9.9

Dibuje la estructura de Lewis para el triyoduro de aluminio (AlI_3).

Estrategia Seguimos los procedimientos que se emplearon en los ejemplos 9.5 y 9.6 para dibujar la estructura de Lewis y calcular las cargas formales.

Solución Las configuraciones electrónicas de la capa externa del Al y del I son $3s^2 3p^1$ y $5s^2 5p^5$, respectivamente. El número total de electrones de valencia es $3 + (3 \times 7)$ o 24. Como el Al es menos electronegativo que el I, ocupa la posición central y forma tres enlaces covalentes con los átomos de I como sigue:

Observe que no hay cargas formales en los átomos de Al y de I.

Verificación A pesar de que la regla del octeto se satisface para los átomos de I, sólo hay seis electrones de valencia alrededor del átomo de Al. Así, AlI_3 es un ejemplo de octeto incompleto.

Ejercicio de práctica Dibuje la estructura de Lewis para el BeF_2.

El AlI_3 tiene tendencia a dimerizarse o a formar dos unidades, como Al_2I_6.

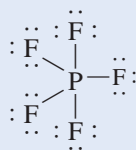
Problema similar: 9.62.

EJEMPLO 9.10

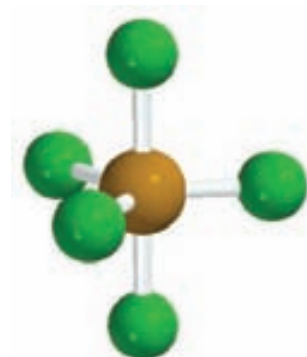
Dibuje la estructura de Lewis para el pentafluoruro de fósforo (PF_5), donde los cinco átomos de F están enlazados al átomo central de P.

Estrategia Observe que el P es un elemento del tercer periodo. Seguimos el procedimiento de los ejemplos 9.5 y 9.6 para dibujar la estructura de Lewis y calcular las cargas formales.

Solución Las configuraciones electrónicas de la capa externa del P y el F son $3s^2 3p^3$ y $2s^2 2p^5$, respectivamente, de modo que el número total de electrones de valencia es $5 + (5 \times 7)$, o 40. El fósforo es, igual que el azufre, un elemento del tercer periodo y en consecuencia puede tener un octeto expandido. La estructura de Lewis del PF_5 es:

```
      ..  :F:
   :F      |      ..
    ..  \  |      
          P — F:
    ..  /  |      ..
   :F      |
    ..    :F:
           ..
```

Observe que no hay cargas formales en los átomos de P y F.

Verificación Aunque la regla del octeto se cumple para los átomos de F, hay 10 electrones de valencia alrededor del átomo de P, lo que da lugar a un octeto expandido.

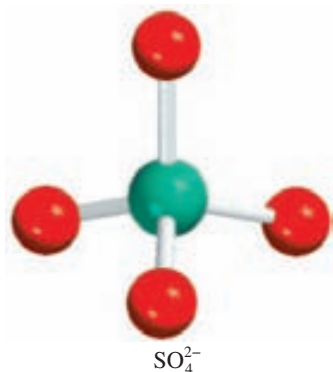
Ejercicio de práctica Dibuje la estructura de Lewis para el pentafluoruro de arsénico (AsF_5).

El PF_5 es un compuesto gaseoso reactivo.

Problema similar: 9.64.

EJEMPLO 9.11

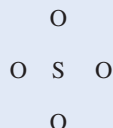
Dibuje una estructura de Lewis para el ion sulfato (SO_4^{2-}), donde los cuatro átomos de O estén enlazados al átomo central de S.

(*continúa*)

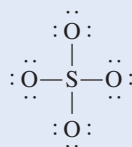
SO_4^{2-}

Estrategia Recuerde que el S es un elemento del tercer periodo. Seguimos el procedimiento de los ejemplos 9.5 y 9.6 para dibujar la estructura de Lewis y calcular las cargas formales.

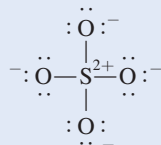
Solución Las configuraciones electrónicas de la capa externa del S y el O son $3s^23p^4$ y $2s^22p^4$, respectivamente.

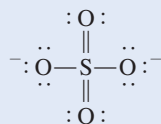
Paso 1: La estructura básica del (SO_4^{2-}) es:

```
     O

  O  S  O

     O
```

Paso 2: Tanto el O como el S son elementos del grupo 6A, de modo que cada uno tiene seis electrones de valencia. Incluyendo las dos cargas negativas, en el SO_4^{2-} debe haber un total de $6 + (4 \times 6)$ o 32 electrones de valencia.

Paso 3: Dibujamos un enlace covalente sencillo entre todos los átomos enlazados:

```
        ..
       :O:
  ..    |    ..
 :O  —  S  — O:
  ..    |    ..
       :O:
        ..
```

En seguida escribimos las cargas formales en los átomos de S y O:

```
         ..
        :O:⁻
   ..    |    ..
⁻:O  —  S²⁺ — O:⁻
   ..    |    ..
        :O:
         .. ⁻
```

Verificación Una de las otras seis estructuras equivalentes para el SO_4^{2-} es:

```
        :O:
   ..   ||   ..
⁻:O  —  S  — O:⁻
   ..   ||   ..
        :O:
```

El S tiene un octeto expandido en esta estructura, y se considera la más aceptable porque tiene menos cargas formales. Sin embargo, los detallados cálculos teóricos demuestran que la estructura más probable es la que satisface la regla del octeto, aunque estén más separadas las cargas formales. Para los elementos del tercer periodo en adelante, la regla general dicta que una estructura de resonancia que sigue la regla del octeto sea preferible en lugar de una que tenga octeto expandido aunque lleve menos cargas formales.

Problema similar: 9.85.

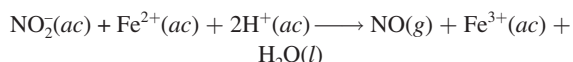
Ejercicio de práctica Dibuje la estructura de Lewis del ácido sulfúrico (H_2SO_4).

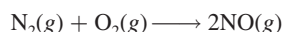
Una observación final acerca del octeto expandido: cuando se dibujan las estructuras de Lewis de compuestos que contienen un átomo central del tercer periodo y sucesivos, algunas veces se presenta el caso de que se satisface la regla del octeto para todos los átomos pero sigue habiendo electrones de valencia que faltan por ubicarse. En tales casos, los electrones restantes deben colocarse como pares libres en el átomo central. El ejemplo 9.12 muestra este método.

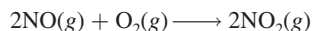
QUÍMICA *en acción*

Sólo diga NO

El óxido nítrico (NO), el óxido de nitrógeno más sencillo, es una molécula con número impar de electrones, y por tanto es paramagnética. El NO es un gas incoloro (punto de ebullición de –152°C) que puede prepararse en el laboratorio haciendo reaccionar nitrito de sodio ($NaNO_2$) con un agente reductor como el Fe^{2+} en un medio ácido.

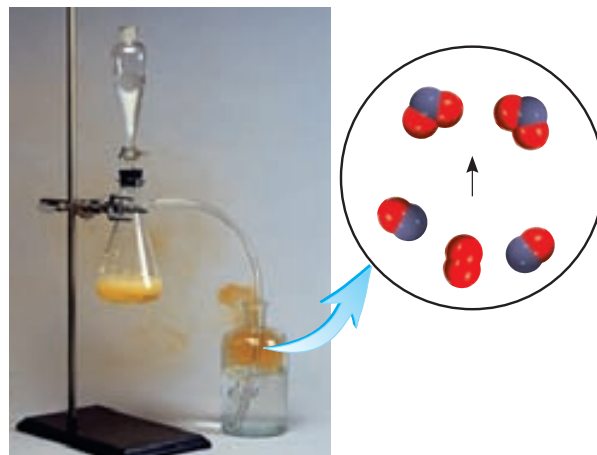
$$NO_2^-(ac) + Fe^{2+}(ac) + 2H^+(ac) \longrightarrow NO(g) + Fe^{3+}(ac) + H_2O(l)$$

Entre las fuentes ambientales del óxido nítrico se encuentran la ignición de combustibles fósiles que contienen compuestos de nitrógeno y la reacción entre el nitrógeno y el oxígeno en el interior de un motor de automóvil a altas temperaturas

$$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO(g)$$

Los relámpagos también contribuyen a la concentración atmosférica del NO. El óxido nítrico expuesto al aire forma con rapidez un gas color café de dióxido de nitrógeno:

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

El dióxido de nitrógeno es un componente principal de la contaminación atmosférica.

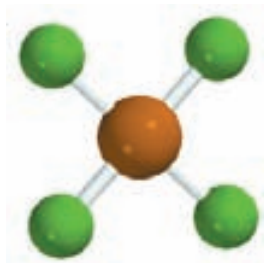
Hace aproximadamente 30 años, mientras estudiaban la relajación muscular, algunos científicos descubrieron que nuestro cuerpo produce óxido nítrico para usarlo como neurotransmisor. (Un *neurotransmisor* es una pequeña molécula que sirve para facilitar la comunicación entre las células.) Desde entonces, se ha detectado en al menos una docena de tipos celulares en varias partes del organismo. Las células del cerebro, el hígado, el páncreas, el tracto gastrointestinal y los vasos sanguíneos pueden sintetizar óxido nítrico. Esta molécula también funciona como una toxina celular para matar bacterias dañinas. Y eso no es todo: en 1996 se informó que el NO se une a la hemoglobina, la proteína transportadora de oxígeno en la sangre. Sin duda, también ayuda a regular la presión sanguínea.

El descubrimiento de la función biológica del óxido nítrico ha hecho posible que se comprenda la forma de acción de la nitroglicerina ($C_3H_5N_3O_9$) como fármaco. Durante muchos años se habían prescrito tabletas de nitroglicerina para los pacientes enfermos del corazón para aliviar el dolor (*angina de pecho*) ocasionado por una breve interrupción del flujo sanguíneo al corazón, aunque su forma de acción aún no se conocía por completo. Ahora sabemos que la nitroglicerina produce óxido nítrico, el cual provoca que los músculos se relajen y permite que las arterias se dilaten. En relación con este aspecto, es interesante observar que Alfred Nobel, el inventor de la dinamita (una mezcla de nitroglicerina y arcilla, que estabiliza el explosivo antes de usarse), fundador de los premios que llevan su nombre, padecía un problema cardiaco; no obstante, rechazó la recomendación de su médico de ingerir una pequeña cantidad de nitroglicerina para aliviar el dolor.

La idea de que el NO se comporta como una molécula mensajera es muy razonable. El óxido nítrico es una molécula pequeña y por tanto se puede difundir rápidamente entre las células. Se trata de una molécula estable, pero bajo ciertas circunstancias es altamente reactiva, lo cual explica su función protectora. La enzima que provoca la relajación muscular contiene hierro por el cual el óxido nítrico tiene una afinidad alta. El enlace del NO con el hierro es lo que activa a la enzima. Sin embargo, en las células, donde por lo general las moléculas biológicas son moléculas muy grandes, los efectos globales de una de las moléculas más pequeñas que se conocen no tienen precedentes.

El óxido nítrico es un gas incoloro que se produce mediante la acción de Fe^{2+} en una disolución ácida de nitrito de sodio. El gas se burbujea en agua y de inmediato reacciona con el oxígeno para formar NO_2, gas color café cuando se expone al aire.

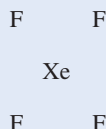
EJEMPLO 9.12

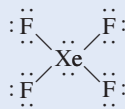
Dibuje una estructura de Lewis del compuesto de un gas noble, el tetrafluoruro de xenón (XeF_4) en el cual todos los átomos de F están enlazados con el átomo central de Xe.

(*continúa*)

XeF_4

Estrategia Observe que el Xe es un elemento del quinto periodo. Para dibujar la estructura de Lewis y calcular las cargas formales seguiremos el procedimiento de los ejemplos 9.5 y 9.6.

Solución *Paso 1*: La estructura básica de XeF_4 es

F F
Xe
F F

Paso 2: Las configuraciones electrónicas del nivel externo de Xe y F son $5s^25p^6$ y $2s^22p^5$, respectivamente y, por tanto, el número total de electrones de valencia es $8 + (4 \times 7)$ o 36.

Paso 3: Dibujamos un enlace covalente sencillo entre todos los átomos enlazados. La regla del octeto se satisface para los átomos de F, cada uno de los cuales tiene tres pares libres. La suma de los pares electrónicos libres de los cuatro átomos de F (4×6) y de los cuatro pares enlazantes (4×2) es 32. Por tanto, los cuatro electrones restantes se muestran como dos pares libres en el átomo de Xe:

Podemos ver que el átomo de Xe tiene un octeto expandido. No hay cargas formales en los átomos de Xe y F.

Problema similar: 9.63.

Ejercicio de práctica Escriba la estructura de Lewis del tetrafluoruro de azufre (SF_4).

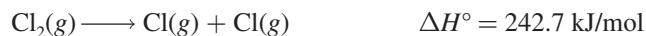
9.10 Entalpía de enlace

Recuerde que consume energía romper un enlace, así que ésta se libera cuando se forma un enlace.

Una medida de la estabilidad de una molécula es su ***entalpía de enlace***, que es el *cambio de entalpía necesario para romper un enlace específico de un mol de moléculas gaseosas*. (Las entalpías de enlace en sólidos y líquidos se modifican por influencia de las moléculas vecinas.) Por ejemplo, la entalpía de enlace determinada en forma experimental para la molécula diatómica de hidrógeno es

$$H_2(g) \longrightarrow H(g) + H(g) \qquad \Delta H° = 436.4 \text{ kJ/mol}$$

Esta ecuación nos indica que para romper los enlaces covalentes de 1 mol de moléculas de H_2 gaseoso se necesitan 436.4 kJ de energía. Para las moléculas de cloro, que son menos estables,

$$Cl_2(g) \longrightarrow Cl(g) + Cl(g) \qquad \Delta H° = 242.7 \text{ kJ/mol}$$

Las entalpías de enlace también se pueden medir directamente para moléculas diatómicas que contienen elementos diferentes, como el HCl,

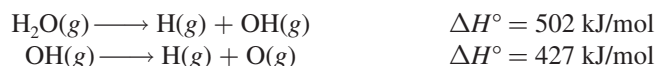
$$HCl(g) \longrightarrow H(g) + Cl(g) \qquad \Delta H° = 431.9 \text{ kJ/mol}$$

así como para moléculas que contienen enlaces dobles y triples:

$$O_2(g) \longrightarrow O(g) + O(g) \qquad \Delta H° = 498.7 \text{ kJ/mol}$$
$$N_2(g) \longrightarrow N(g) + N(g) \qquad \Delta H° = 941.4 \text{ kJ/mol}$$

La estructura de Lewis del O_2 es $\ddot{\underset{..}{O}}=\ddot{\underset{..}{O}}$ y la del N_2 es $:N\equiv N:$.

La medición de la fuerza de enlaces covalentes en moléculas poliatómicas es más complicada. Por ejemplo, en el caso del agua, las mediciones muestran que la energía necesaria para romper el primer enlace O—H es diferente de la que se requiere para romper el segundo enlace O—H:

$$H_2O(g) \longrightarrow H(g) + OH(g) \qquad \Delta H° = 502 \text{ kJ/mol}$$
$$OH(g) \longrightarrow H(g) + O(g) \qquad \Delta H° = 427 \text{ kJ/mol}$$

En ambos casos se rompe el enlace O—H, pero el primer paso es más endotérmico que el segundo. La diferencia entre los dos valores de $\Delta H°$ indica que el segundo enlace O—H experimenta en sí mismo un cambio debido a una modificación en el ambiente químico.

Ahora entendemos por qué cambia la entalpía de enlace de la misma unión O—H en dos moléculas diferentes, como el metanol (CH_3OH) y el agua (H_2O): su ambiente químico es distinto. Así, para moléculas poliatómicas podemos hablar sólo de la entalpía de enlace *promedio* de un enlace particular. Por ejemplo, podemos medir la energía del enlace O—H en 10 diferentes moléculas poliatómicas y obtener la entalpía de enlace promedio O—H dividiendo la suma de las entalpías de enlace entre 10. La tabla 9.4 enumera las entalpías de enlace promedio de varias moléculas diatómicas y poliatómicas. Como se recordará, los enlaces triples son más fuertes que los enlaces dobles, que a su vez son más fuertes que los enlaces sencillos.

Aplicación de las entalpías de enlace en termoquímica

El análisis comparativo de los cambios termoquímicos que se presentan en distintas reacciones (capítulo 6) revela que hay mucha variación en los valores de las entalpías de dichas

TABLA 9.4 Algunas entalpías de enlace de moléculas diatómicas* y entalpías de enlace promedio para los enlaces en moléculas poliatómicas

Enlace	Entalpía de enlace (kJ/mol)	Enlace	Entalpía de enlace (kJ/mol)
H—H	436.4	C—S	255
H—N	393	C═S	477
H—O	460	N—N	193
H—S	368	N═N	418
H—P	326	N≡N	941.4
H—F	568.2	N—O	176
H—Cl	431.9	N═O	607
H—Br	366.1	O—O	142
H—I	298.3	O═O	498.7
C—H	414	O—P	502
C—C	347	O═S	469
C═C	620	P—P	197
C≡C	812	P═P	489
C—N	276	S—S	268
C═N	615	S═S	352
C≡N	891	F—F	156.9
C—O	351	Cl—Cl	242.7
C═O†	745	Br—Br	192.5
C—P	263	I—I	151.0

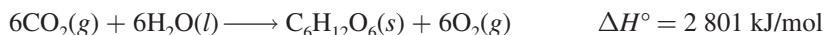
* Las entalpías de enlace para las moléculas diatómicas (a color) tienen más cifras significativas que las entalpías de enlace para los enlaces de moléculas poliatómicas debido a que las entalpías de enlace de las moléculas diatómicas son cantidades que se pueden medir directamente y no son valores promedio de muchos compuestos.

† La entalpía del enlace C═O en el CO_2 es de 799 kJ/mol.

reacciones. Por ejemplo, la combustión del hidrógeno gaseoso en oxígeno gaseoso es muy exotérmica:

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H° = -285.8 \text{ kJ/mol}$$

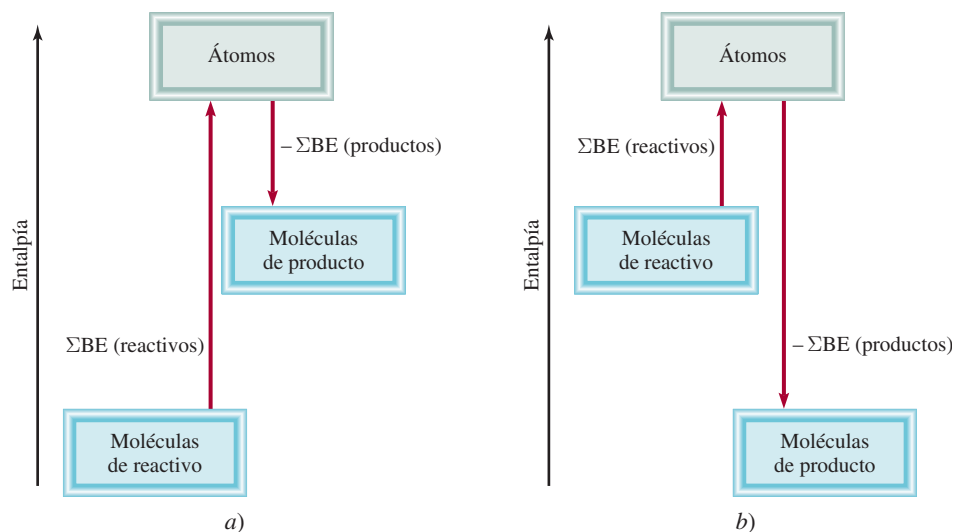
Por otro lado, la formación de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) a partir de agua y dióxido de carbono, que se lleva a cabo en la fotosíntesis, es muy endotérmica,

$$6CO_2(g) + 6H_2O(l) \longrightarrow C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) \qquad \Delta H° = 2\,801 \text{ kJ/mol}$$

Para explicar estas variaciones es preciso examinar la estabilidad de las moléculas individuales de reactivos y productos. Después de todo, la mayoría de las reacciones químicas conducen a la formación y ruptura de enlaces. En consecuencia, al conocer las entalpías de enlace y, por tanto, la estabilidad de las moléculas, se obtiene información de la naturaleza termoquímica de las reacciones que experimentan las moléculas.

En muchos casos es posible predecir la entalpía de reacción aproximada para muchas reacciones con las entalpías de enlace promedio. Dado que la ruptura de enlaces químicos siempre demanda energía, en tanto que para formarlos siempre se libera energía, la entalpía de una reacción se puede estimar al contar el número total de enlaces que se rompen y se forman en la reacción registrando los correspondientes cambios de energía. La entalpía de reacción en la *fase gaseosa* está dada por

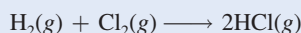
$$\begin{aligned}\Delta H° &= \Sigma\text{BE(reactivos)} - \Sigma\text{BE(productos)}\\ &= \text{energía total consumida} - \text{energía total liberada}\end{aligned} \qquad (9.3)$$

donde BE representa la entalpía de enlace promedio y Σ es el símbolo de adición. La ecuación (9.3), tal como está escrita, toma en cuenta la convención de signos para $\Delta H°$. De modo que si la energía total proporcionada es mayor que la energía total liberada, $\Delta H°$ es positiva y la reacción es endotérmica. Por el contrario, si se libera más energía de la que se absorbe, $\Delta H°$ es negativa y la reacción es exotérmica (figura 9.8). Si los reactivos y productos son moléculas diatómicas, la ecuación (9.3) debe dar resultados exactos porque la energía de disociación del enlace para moléculas diatómicas se conoce con exactitud. Si algunos o todos los reactivos y productos son moléculas poliatómicas, la ecuación (9.3) dará resultados aproximados porque en los cálculos se emplean entalpías de enlace promedio.

Figura 9.8 Cambios de entalpía de enlace en *a*) una reacción endotérmica y *b*) una reacción exotérmica.

Para moléculas diatómicas, la ecuación (9.3) equivale a la ecuación (6.18), de tal forma que los resultados obtenidos con estas dos ecuaciones deberán ser parecidos, como se muestra en el ejemplo 9.13.

EJEMPLO 9.13

Con la ecuación (9.3) calcule la entalpía de reacción del siguiente proceso:

$$H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g)$$

Compare el resultado obtenido con el que se obtendría al usar la ecuación (6.18).

Estrategia Recuerde que la ruptura de enlaces es un proceso de absorción de energía (endotérmico), y la formación de enlaces es un proceso de liberación de energía (exotérmico). Por tanto, el cambio global de energía es la diferencia entre estos dos procesos opuestos, descritos en la ecuación (9.3).

Solución El primer paso es contar el número de enlaces que se rompen y el número de enlaces que se forman. Este cálculo se simplifica con la siguiente tabla:

Tipo de enlaces que se rompen	*Número de enlaces que se rompen*	*Entalpía de enlace (kJ/mol)*	*Cambio de energía (kJ/mol)*
H—H (H_2)	1	436.4	436.4
Cl—Cl (Cl_2)	1	242.7	242.7

Tipo de enlaces formados	*Número de enlaces formados*	*Entalpía de enlace (kJ/mol)*	*Cambio de energía (kJ/mol)*
H—Cl (HCl)	2	431.9	863.8

En seguida obtenemos la energía total consumida y la energía total liberada:

$$\text{energía total consumida} = 436.4 \text{ kJ/mol} + 242.7 \text{ kJ/mol} = 679.1 \text{ kJ/mol}$$
$$\text{energía total liberada} = 863.8 \text{ kJ/mol}$$

Con la ecuación (9.3) tenemos

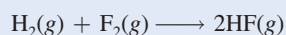
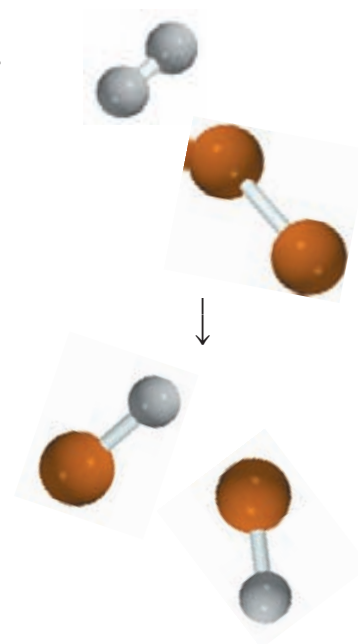
$$\Delta H° = 679.1 \text{ kJ/mol} - 863.8 \text{ kJ/mol} = -184.7 \text{ kJ/mol}$$

Como alternativa podemos usar la ecuación (6.18) y los datos del apéndice 3 para calcular la entalpía de reacción:

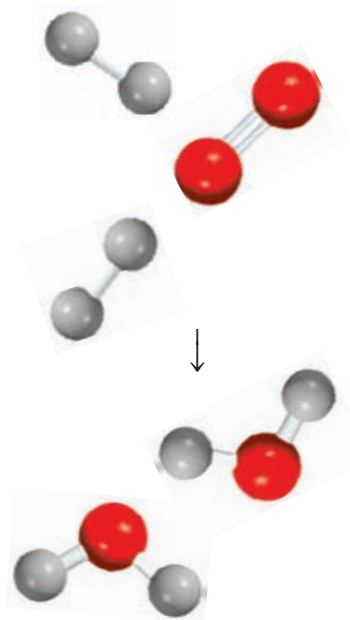
$$\begin{aligned}\Delta H° &= 2\Delta H_f°(HCl) - [\Delta H_f°(H_2) + \Delta H_f°(Cl_2)] \\ &= (2)(-92.3 \text{ kJ/mol}) - 0 - 0 \\ &= -184.6 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Verificación En virtud de que los reactivos y productos son moléculas diatómicas, esperamos que los resultados obtenidos con las ecuaciones (9.3) y (6.18) sean los mismos. La pequeña discrepancia aquí se debe a las diferentes formas de redondeo.

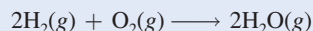
Ejercicio de práctica Determine la entalpía de la reacción

$$H_2(g) + F_2(g) \longrightarrow 2HF(g)$$

Utilice las ecuaciones *a*) (9.3) y *b*) (6.18).

En la tabla 9.4 se señalan las entalpías de enlace de estas moléculas diatómicas.

Problema similar: 9.104.

En el ejemplo 9.14 se aplica la ecuación (9.3) para calcular la entalpía de una reacción en la que participa una molécula poliatómica.

EJEMPLO 9.14

Calcule el cambio de entalpía para la combustión del hidrógeno gaseoso:

$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g)$$

Estrategia Básicamente seguimos el mismo procedimiento que en el ejemplo 9.13. Sin embargo, observe que el H_2O es una molécula poliatómica, por lo que necesitamos utilizar el valor de la entalpía de enlace promedio para el enlace O—H.

Solución Construimos la siguiente tabla:

Tipo de enlaces que se rompen	*Número de enlaces que se rompen*	*Entalpía de enlace (kJ/mol)*	*Cambio de energía (kJ/mol)*
H—H (H_2)	2	436.4	872.8
O=O (O_2)	1	498.7	498.7

Tipo de enlaces Formados	*Número de enlaces formados*	*Entalpía de enlace (kJ/mol)*	*Cambio de energía (kJ/mol)*
O—H (H_2O)	4	460	1 840

Después, obtenemos la energía total consumida y la energía total liberada:

$$\text{energía total consumida} = 872.8 \text{ kJ/mol} + 498.7 \text{ kJ/mol} = 1\,371.5 \text{ kJ/mol}$$
$$\text{energía total liberada} = 1\,840 \text{ kJ/mol}$$

Mediante la ecuación (9.3) escribimos

$$\Delta H° = 1\,371.5 \text{ kJ/mol} - 1\,840 \text{ kJ/mol} = -469 \text{ kJ/mol}$$

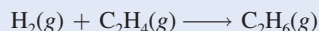
Este resultado es sólo una estimación, ya que la entalpía del enlace O—H es una cantidad promedio. Como alternativa, podemos utilizar la ecuación (6.18) y los datos del apéndice 3 para calcular la entalpía de reacción:

$$\begin{aligned}\Delta H° &= 2\Delta H_f°(H_2O) - [2\Delta H_f°(H_2) + \Delta H_f°(O_2)] \\ &= 2(-241.8 \text{ kJ/mol}) - 0 - 0 \\ &= -483.6 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Verificación Observe que el valor estimado basado en las entalpías de enlace promedio es muy cercano al valor calculado mediante los datos de $\Delta H_f°$. En general, la ecuación (9.3) funciona mejor para las reacciones que son muy endotérmicas o muy exotérmicas, es decir, las reacciones para las cuales $\Delta H°_{\text{reacción}} > 100$ kJ/mol o para las cuales $\Delta H°_{\text{reacción}} < -100$ kJ/mol.

Problema similar: 9.72.

Ejercicio de práctica Para la reacción

$$H_2(g) + C_2H_4(g) \longrightarrow C_2H_6(g)$$

a) Estime la entalpía de reacción a partir de los valores de entalpía de enlace de la tabla 9.4.
b) Calcule la entalpía de reacción mediante las entalpías estándar de formación. ($\Delta H_f°$ para H_2, C_2H_4 y C_2H_6 son 0, 52.3 kJ/mol y –84.7 kJ/mol, respectivamente.)

Revisión de conceptos

Con base en la consideración de entalpía de enlaces, explique el hecho de que las reacciones de combinación generalmente sean exotérmicas, y las de descomposición, endotérmicas.

Ecuaciones básicas

$\Delta H° = \Sigma BE(\text{reactivos}) - \Sigma BE(\text{productos})$ (9.3) Calcula el cambio entálpico de una reacción de las entalpías de enlace.

Resumen de conceptos

1. Los símbolos de puntos de Lewis representan el número de electrones de valencia que posee un átomo de un elemento dado. Estos símbolos se usan principalmente para los elementos representativos.
2. Los elementos que tienden a formar compuestos iónicos tienen valores bajos de energías de ionizacion (como los metales alcalinos y alcalinotérreos, que forman cationes) o afinidades electrónicas elevadas (como los halógenos y el oxígeno, que forman aniones).
3. Un enlace iónico es el producto de las fuerzas electrostáticas de atracción entre iones positivos y negativos. Un compuesto iónico se compone de una red grande de iones donde están balanceadas las cargas negativas y las positivas. En la estructura de un compuesto iónico sólido es máxima la fuerza de atracción neta entre los iones.
4. La energía reticular es una medida de la estabilidad de un sólido iónico. Se calcula por medio del ciclo de Born-Haber, que se basa en la ley de Hess.
5. En un enlace covalente, dos átomos comparten dos electrones (un par). En los enlaces covalentes múltiples, dos átomos comparten dos o tres pares de electrones. Algunos átomos unidos por enlaces covalentes también tienen pares libres, es decir, pares de electrones de valencia que no participan en los enlaces. La distribución de los electrones de enlace y los pares libres alrededor de los átomos de una molécula se representa por medio de la estructura de Lewis.
6. La electronegatividad es una medida de la capacidad de un átomo para atraer electrones en un enlace químico.
7. La regla del octeto predice que los átomos forman suficientes enlaces covalentes para rodearse de ocho electrones cada uno. Cuando un átomo unido por enlaces covalentes cede dos electrones al enlace, la estructura de Lewis puede incluir la carga formal de cada átomo como un recurso para seguir el rastro de los electrones de valencia. Existen excepciones para la regla del octeto, en particular para los compuestos covalentes de berilio, para los elementos del grupo 3A y para los elementos del tercer periodo y subsecuentes de la tabla periódica.
8. Para algunas moléculas o iones poliatómicos existen dos o más estructuras de Lewis con la misma estructura básica que satisfacen la regla del octeto y son químicamente aceptables. El conjunto de todas esas estructuras de resonancia representa con más exactitud a la molécula o al ion que una sola estructura de Lewis.
9. La fuerza de un enlace covalente se mide en función de su entalpía de enlace. La entalpía de las reacciones se calcula con las entalpías de enlace.

Términos básicos

Preguntas y problemas

Símbolos de puntos de Lewis

Preguntas de repaso

9.1 ¿Qué es un símbolo de puntos de Lewis? ¿A qué elementos se aplica principalmente?

9.2 Utilice el segundo miembro de los grupos 1A al 7A de la tabla periódica para mostrar que el número de electrones de valencia de un átomo de un elemento corresponde al número de grupo al que pertenece.

9.3 Sin tomar en cuenta la figura 9.1 escriba los símbolos de puntos de Lewis para los átomos de los siguientes elemen-

tos: *a*) Be, *b*) K, *c*) Ca, *d*) Ga, *e*) O, *f*) Br, *g*) N, *h*) I, *i*) As, *j*) F.

9.4 Escriba los símbolos de puntos de Lewis para los siguientes iones: *a*) Li^+, *b*) Cl^-, *c*) S^{2-}, *d*) Sr^{2+}, *e*) N^{3-}.

9.5 Escriba los símbolos de puntos de Lewis para los siguientes iones y átomos: *a*) I, *b*) I^-, *c*) S, *d*) S^{2-}, *e*) P, *f*) P^{3-}, *g*) Na, *h*) Na^+, *i*) Mg, *j*) Mg^{2+}, *k*) Al, *l*) Al^{3+}, *m*) Pb, *n*) Pb^{2+}.

El enlace iónico

Preguntas de repaso

9.6 Explique qué es un enlace iónico.

9.7 Explique cómo la energía de ionización y la afinidad electrónica determinan que los elementos se combinen entre sí para formar compuestos iónicos.

9.8 Dé el nombre de cinco metales y cinco no metales que puedan formar compuestos iónicos con facilidad. Escriba las fórmulas y los nombres de los compuestos que se formarían al combinar estos metales y no metales.

9.9 Nombre un compuesto iónico que sólo contenga elementos no metálicos.

9.10 Nombre un compuesto iónico que contenga un catión y un anión poliatómicos (consulte la tabla 2.3).

9.11 Explique por qué los iones con carga mayor que 3 rara vez se encuentran en los compuestos iónicos.

9.12 El término "masa molar" se introdujo en el capítulo 3. ¿Qué ventaja tiene emplear este término cuando estudiamos los compuestos iónicos?

9.13 ¿En cuál de los siguientes estados el NaCl podría conducir electricidad? *a*) sólido, *b*) fundido, *c*) disuelto en agua. Explique sus respuestas.

9.14 El berilio forma un compuesto con cloro que tiene la fórmula empírica $BeCl_2$. ¿Cómo podría determinar si el compuesto es iónico o no? (El compuesto no es soluble en agua.)

Problemas

9.15 Entre un catión A^+ y un anión B^- se forma un enlace iónico. ¿Cómo se alteraría la energía del enlace iónico [vea la ecuación (9.2)] con los siguientes cambios?: *a*) duplicar el radio de A^+, *b*) triplicar la carga de A^+, *c*) duplicar las cargas de A^+ y B^-, *d*) disminuir el radio de A^+ y B^- a la mitad de sus valores originales.

9.16 Dé las fórmulas empíricas y nombres de los compuestos formados a partir de los siguientes pares de iones: *a*) Rb^+ y I^-, *b*) Cs^+ y SO_4^{2-}, *c*) Sr^{2+} y N^{3-}, *d*) Al^{3+} y S^{2-}.

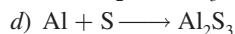
9.17 Con los símbolos de puntos de Lewis muestre la transferencia de electrones entre los siguientes átomos para formar cationes y aniones: *a*) Na y F, *b*) K y S, *c*) Ba y O, y *d*) Al y N.

9.18 Escriba los símbolos de puntos de Lewis de los reactivos y productos de las siguientes reacciones. (Primero balancee las ecuaciones.)

a) $Sr + Se \longrightarrow SrSe$

b) $Ca + H_2 \longrightarrow CaH_2$

c) $Li + N_2 \longrightarrow Li_3N$

d) $Al + S \longrightarrow Al_2S_3$

9.19 Para cada uno de los siguientes pares de elementos, establezca si el compuesto binario que forman es iónico o covalente. Escriba la fórmula empírica y el nombre del compuesto: *a*) I y Cl, *b*) Mg y F.

9.20 Para cada uno de los siguientes pares de elementos, establezca si el compuesto binario que forman es iónico o covalente. Escriba la fórmula empírica y el nombre de cada compuesto: *a*) B y F, *b*) K y Br.

Energía reticular de los compuestos iónicos

Preguntas de repaso

9.21 ¿Qué es la energía reticular y cómo influye en la estabilidad de los compuestos iónicos?

9.22 Explique cómo se puede determinar la energía reticular del compuesto iónico KCl por medio del ciclo de Born-Haber. ¿En qué ley se basa este procedimiento?

9.23 Para cada uno de los siguientes pares de compuestos iónicos indique cuál compuesto tiene la energía reticular más alta: *a*) KCl o MgO, *b*) LiF o LiBr, *c*) Mg_3N_2 o NaCl. Explique su respuesta.

9.24 Compare la estabilidad (en el estado sólido) de los siguientes pares de compuestos: *a*) LiF y LiF_2 (que contiene el ion Li^{2+}), *b*) Cs_2O y CsO (que contiene el ion O^-), *c*) $CaBr_2$ y $CaBr_3$ (que contiene el ion Ca^{3+}).

Problemas

9.25 Utilice el ciclo de Born-Haber descrito en la sección 9.3 para el LiF a fin de calcular la energía reticular de NaCl. [El calor de sublimación del Na es 108 kJ/mol y ΔH_f°(NaCl) = −411 kJ/mol. La energía necesaria para disociar $\frac{1}{2}$ mol de Cl_2 en átomos de Cl es de 121.4 kJ.]

9.26 Calcule la energía reticular del cloruro de calcio dado que el calor de sublimación del Ca es de 121 kJ/mol y $\Delta H_f^\circ(CaCl_2) = -795$ kJ/mol. (Para más datos, vea las tablas 8.2 y 8.3.)

El enlace covalente

Preguntas de repaso

9.27 ¿Cuál es la contribución de Lewis para entender el enlace covalente?

9.28 Utilice un ejemplo para ilustrar cada uno de los términos siguientes: pares libres, estructura de Lewis, regla del octeto, longitud de enlace.

9.29 ¿Qué diferencia existe entre un símbolo de puntos de Lewis y una estructura de Lewis?

9.30 ¿Cuántos pares libres existen en los átomos subrayados de los siguientes compuestos? H<u>Br</u>, H_2<u>S</u>, <u>C</u>H_4

9.31 Señale los enlaces sencillo, doble y triple en una molécula y dé un ejemplo de cada uno. Para los mismos átomos enlazados, ¿cómo varía la longitud de enlace de un enlace sencillo a uno triple?

9.32 Compare las propiedades de los compuestos iónicos y los compuestos covalentes.

Electronegatividad y tipo de enlace

Preguntas de repaso

9.33 Defina la electronegatividad y explique la diferencia entre ésta y la afinidad electrónica. Describa cómo cambia la electronegatividad de los elementos de acuerdo con su posición en la tabla periódica.

9.34 ¿Qué es un enlace covalente polar? Nombre dos compuestos que tengan uno o más enlaces covalentes polares.

Problemas

9.35 Organice los siguientes enlaces en orden creciente de carácter iónico: enlace litio-flúor en el LiF, enlace potasio-oxígeno en el K_2O, enlace nitrógeno-nitrógeno en el N_2, enlace azufre-oxígeno en el SO_2, enlace cloro-flúor en el ClF_3.

9.36 Organice los siguientes enlaces en orden creciente de carácter iónico: carbono-hidrógeno, flúor-hidrógeno, bromo-hidrógeno, sodio-cloro, potasio-flúor, litio-cloro.

9.37 Cuatro átomos se designan arbitrariamente como D, E, F y G. Sus electronegatividades son: D = 3.8, E = 3.3, F = 2.8 y G = 1.3. Si los átomos de estos elementos forman las moléculas DE, DG, EG y DF, ¿cómo se podrían ordenar estas moléculas de acuerdo con el aumento del carácter de su enlace covalente?

9.38 Enumere los siguientes enlaces en orden creciente de carácter iónico: cesio-flúor, cloro-cloro, bromo-cloro, silicio-carbono.

9.39 Clasifique los siguientes enlaces como iónicos, covalentes polares o covalentes, y justifique sus respuestas: *a*) enlace CC en H_3CCH_3, *b*) enlace KI en KI, *c*) enlace NB en H_3NBCl_3, y *d*) enlace CF en CF_4.

9.40 Clasifique los siguientes enlaces como iónicos, covalentes polares o covalentes y justifique sus respuestas: *a*) enlace SiSi en $Cl_3SiSiCl_3$, *b*) enlace SiCl en $Cl_3SiSiCl_3$, *c*) enlace CaF en CaF_2, *d*) enlace NH en NH_3.

Estructura de Lewis y la regla del octeto

Preguntas de repaso

9.41 Sintetice las características esenciales de la regla del octeto de Lewis. Esta regla se aplica sobre todo a los elementos del segundo periodo. Explique su respuesta.

9.42 Dé una explicación del concepto de carga formal. ¿Las cargas formales representan una separación real de cargas?

Problemas

9.43 Escriba las estructuras de Lewis para las siguientes moléculas y iones: *a*) NCl_3, *b*) OCS, *c*) H_2O_2, *d*) CH_3COO^-, *e*) CN^-, *f*) $CH_3CH_2NH_3^+$.

9.44 Escriba las estructuras de Lewis para las siguientes moléculas y iones: *a*) OF_2, *b*) N_2F_2, *c*) Si_2H_6, *d*) OH^-, *e*) CH_2ClCOO^-, *f*) $CH_3NH_3^+$.

9.45 Escriba las estructuras de Lewis para las moléculas siguientes: *a*) ICl, *b*) PH_3, *c*) P_4 (cada P está enlazado a otros tres átomos de P), *d*) H_2S, *e*) N_2H_4, *f*) $HClO_3$, *g*) $COBr_2$ (el C está enlazado a los átomos de O y Br).

9.46 Escriba las estructuras de Lewis para los siguientes iones: *a*) O_2^{2-}, *b*) C_2^{2-}, *c*) NO^+, *d*) NH_4^+. Indique las cargas formales.

9.47 Las siguientes estructuras de Lewis son incorrectas: *a*) HCN, *b*) C_2H_2, *c*)SnO_2, *d*)BF_3, *e*)HOF, *f*) HCOF y *g*) NF_3. Identifique el error en cada una y dé una estructura de Lewis correcta para la molécula. (Las posiciones relativas de los átomos son correctas.)

a) H—C═N̈

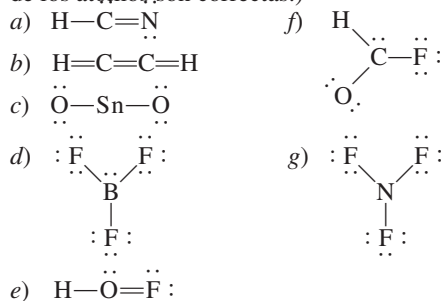
b) H═C═C═H

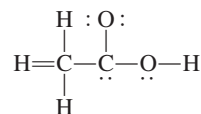
c) :Ö—Sn—Ö:

d) :F̤—B(—F̤:)—F̤: (B unido a tres F)

e) H—Ö═F̤:

f) H—C(═Ö:)—F̤: (C unido a H, O y F)

g) :F̤—N(—F̤:)—F̤: (N unido a tres F)

9.48 La estructura básica del ácido acético, que se muestra en seguida, es correcta, pero algunos enlaces son incorrectos. *a*) Identifique estos enlaces y explique por qué son incorrectos. *b*) Escriba la estructura de Lewis correcta para el ácido acético.

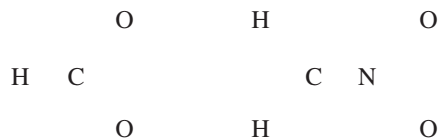
```
    H  :O:
    |   |
H═C—C—O—H
    |   ..  ..
    H
```

El concepto de resonancia

Preguntas de repaso

9.49 Defina longitud de enlace, resonancia y estructura de resonancia. ¿Cuáles son las reglas para escribir las estructuras de resonancia?

9.50 ¿Es posible "atrapar" experimentalmente la estructura de resonancia de un compuesto para su estudio? Explique su respuesta.

Problemas

9.51 Escriba las estructuras de Lewis de las siguientes especies, incluidas todas las formas de resonancia, y muestre las cargas formales: *a*) HCO_2^-, *b*) $CH_2NO_2^-$. Las posiciones relativas de los átomos son como sigue:

9.52 Dibuje tres estructuras de resonancia para el ion clorato, ClO_3^-, y señale las cargas formales.

9.53 Escriba tres estructuras de resonancia para el ácido hidrazoico, HN_3. La distribución atómica es HNNN. Indique las cargas formales.

9.54 Dibuje dos estructuras de resonancia para el diazometano, CH_2N_2. Señale las cargas formales. La estructura básica de la molécula es

```
H
   C   N   N
H
```

9.55 Dibuje tres estructuras de resonancia para la molécula de N_2O_3 (los átomos están ordenados como $ONNO_2$). Indique las cargas formales.

9.56 Dibuje tres estructuras de resonancia adecuadas para el ion OCN^- y señale las cargas formales.

Excepciones a la regla del octeto

Preguntas de repaso

9.57 ¿Por qué la regla del octeto no funciona para muchos compuestos que contienen elementos del tercer periodo o subsecuentes en la tabla periódica?

9.58 Dé tres ejemplos de compuestos que no satisfagan la regla del octeto. Escriba una estructura de Lewis para cada uno.

9.59 Dado que el flúor tiene siete electrones de valencia ($2s^22p^5$), en principio se podrían formar siete enlaces covalentes alrededor del átomo. Dicho compuesto podría ser FH_7 o FCl_7. Estos compuestos nunca se han preparado, ¿por qué razón?

9.60 ¿Qué es un enlace covalente coordinado? ¿Es diferente de un enlace covalente normal?

Problemas

9.61 La molécula de AlI_3 tiene un octeto incompleto alrededor del Al. Dibuje tres estructuras de resonancia de la molécula que satisfagan la regla del octeto para los átomos de Al y de I. Indique las cargas formales.

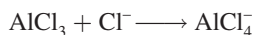
9.62 El cloruro de berilio en fase de vapor está compuesto de moléculas discretas de $BeCl_2$. ¿Se satisface la regla del octeto para el Be en este compuesto? Si no fuese así, ¿puede formar un octeto alrededor del Be dibujando otra estructura de resonancia? ¿Qué tan razonable es esta estructura?

9.63 De los gases nobles, sabemos que sólo Kr, Xe y Rn forman algunos compuestos con O y/o F. Escriba las estructuras de Lewis para las moléculas siguientes: *a*) XeF_2, *b*) XeF_4, *c*) XeF_6, *d*) $XeOF_4$, *e*) XeO_2F_2. En cada caso, el átomo central es el Xe.

9.64 Escriba una estructura de Lewis para el $SbCl_5$. ¿Esta molécula obedece la regla del octeto?

9.65 Escriba las estructuras de Lewis para SeF_4 y SeF_6. ¿Se satisface la regla del octeto para el Se?

9.66 Escriba las estructuras de Lewis para los compuestos de la reacción

$$AlCl_3 + Cl^- \longrightarrow AlCl_4^-$$

¿Qué clase de enlace une al Al y al Cl en el producto?

Entalpía de enlace

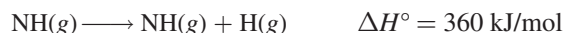
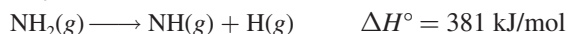
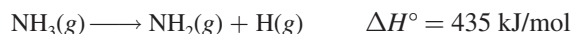
Preguntas de repaso

9.67 ¿Qué es la entalpía de enlace? Las entalpías de enlace de las moléculas poliatómicas son valores promedio, en tanto que las de las moléculas diatómicas pueden determinarse con exactitud. ¿Por qué?

9.68 Explique por qué la entalpía de enlace de una molécula suele definirse en función de una reacción en fase gaseosa. ¿Por qué los procesos en los que se rompen enlaces siempre son endotérmicos y en los que se forman enlaces siempre son exotérmicos?

Problemas

9.69 Con los siguientes datos, calcule la entalpía de enlace promedio para el enlace N—H:

$$NH_3(g) \longrightarrow NH_2(g) + H(g) \qquad \Delta H° = 435 \text{ kJ/mol}$$
$$NH_2(g) \longrightarrow NH(g) + H(g) \qquad \Delta H° = 381 \text{ kJ/mol}$$
$$NH(g) \longrightarrow NH(g) + H(g) \qquad \Delta H° = 360 \text{ kJ/mol}$$

9.70 Para la reacción

$$O(g) + O_2(g) \longrightarrow O_3(g) \qquad \Delta H° = 107.2 \text{ kJ/mol}$$

Calcule la entalpía de enlace promedio en el O_3.

9.71 La entalpía de enlace del $F_2(g)$ es de 156.9 kJ/mol. Calcule el valor de $\Delta H_f°$ para el F(*g*).

9.72 Para la reacción

$$2C_2H_6(g) + 7O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 6H_2O(g)$$

a) Haga una predicción de la entalpía de reacción a partir de las entalpías de enlace promedio de la tabla 9.4.

b) Calcule la entalpía de reacción a partir de las entalpías estándar de formación (vea el apéndice 3) de las moléculas de reactivos y productos, y compare los resultados con la respuesta del inciso *a*).

Problemas adicionales

9.73 Clasifique las siguientes sustancias como compuestos iónicos o como compuestos covalentes que contienen moléculas discretas: CH_4, KF, CO, $SiCl_4$, $BaCl_2$.

9.74 ¿Cuáles de los compuestos siguientes son iónicos? ¿Cuáles son covalentes? RbCl, PF_5, BrF_3, KO_2, CI_4.

9.75 Relacione cada uno de los siguientes cambios de energía con uno de los procesos siguientes: energía de ionización, afinidad electrónica, entalpía de enlace y entalpía estándar de formación.

a) $F(g) + e^- \longrightarrow F^-(g)$

b) $F_2(g) \longrightarrow 2F(g)$

c) $Na(g) \longrightarrow Na^+(g) + e^-$

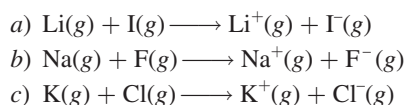
d) $Na(s) + \frac{1}{2}F_2(g) \longrightarrow NaF(s)$

9.76 Las fórmulas de los fluoruros de los elementos del tercer periodo son NaF, MgF_2, AlF_3, SiF_4, PF_5, SF_6 y ClF_3. Clasifique estos compuestos como covalentes o como iónicos.

9.77 Utilice los valores de energía de ionización (vea la tabla 8.2) y afinidad electrónica (vea la tabla 8.3) para calcular el cambio de energía, en kJ/mol, para las siguientes reacciones:

a) $Li(g) + I(g) \longrightarrow Li^+(g) + I^-(g)$

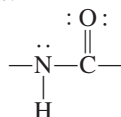
b) $Na(g) + F(g) \longrightarrow Na^+(g) + F^-(g)$

c) $K(g) + Cl(g) \longrightarrow K^+(g) + Cl^-(g)$

9.78 Describa algunas características de un compuesto iónico, como KF, que pudieran distinguirlo de un compuesto covalente, como el benceno (C_6H_6).

9.79 Escriba las estructuras de Lewis para BrF_3, ClF_5 e IF_7. Identifique en cuáles de estos compuestos no se cumple la regla del octeto.

9.80 Escriba tres estructuras de resonancia razonables para el ion azida N_3^-, donde los átomos están ordenados como NNN. Muestre las cargas formales.

9.81 El grupo amida es fundamental para determinar la estructura de las proteínas:

$$-\ddot{N}(H)-C(=\ddot{\underset{..}{O}})-$$

Dibuje otra estructura de resonancia para este grupo. Muestre las cargas formales.

9.82 Dé un ejemplo de un ion o molécula que contenga Al y que *a*) satisfaga la regla del octeto, *b*) tenga un octeto expandido, y *c*) tenga un octeto incompleto.

9.83 Dibuje cuatro estructuras de resonancia razonables para el ion PO_3F^{2-}. El átomo central de P está enlazado a los tres átomos de O y al átomo de F. Muestre las cargas formales.

9.84 Los esfuerzos para preparar compuestos estables de CF_2, LiO_2, $CsCl_2$, PI_5 en condiciones atmosféricas han fracasado. Sugiera alguna explicación.

9.85 Dibuje estructuras de resonancia razonables para los siguientes iones: *a*) HSO_4^-, *b*) PO_4^{3-}, *c*) HSO_3^-, *d*) SO_3^{2-}. (*Sugerencia:* Vea el comentario de la página 392.)

9.86 Los siguientes enunciados son falsos o verdaderos: *a*) Las cargas formales representan la separación real de cargas. *b*) El valor de $\Delta H°_{\text{reacción}}$ puede ser estimado a partir de las entalpías de enlace de reactivos y de productos. *c*) Todos los elementos del segundo periodo siguen la regla del octeto en sus compuestos. *d*) Las estructuras de resonancia de una molécula se pueden separar unas de otras.

9.87 Una regla para dibujar las estructuras de Lewis más probables es suponer que el átomo central invariablemente es menos electronegativo que los átomos que lo rodean. Explique a qué se debe esto. ¿Por qué esta regla no se aplica a compuestos como H_2O y NH_3?

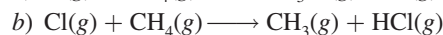
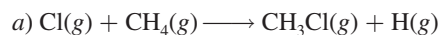
9.88 Con la siguiente información, y dado que la entalpía de enlace promedio C—H es 414 kJ/mol, calcule la entalpía estándar de formación del metano (CH_4).

$$C(s) \longrightarrow C(g) \qquad \Delta H°_{\text{reacción}} = 716 \text{ kJ/mol}$$

$$2H_2(g) \longrightarrow 4H(g) \qquad \Delta H°_{\text{reacción}} = 872.8 \text{ kJ/mol}$$

9.89 Desde el punto de vista energético, explique cuál de las siguientes reacciones sucederá con más facilidad.

a) $Cl(g) + CH_4(g) \longrightarrow CH_3Cl(g) + H(g)$

b) $Cl(g) + CH_4(g) \longrightarrow CH_3(g) + HCl(g)$

(*Sugerencia*: Consulte la tabla 9.4 y suponga que la entalpía de enlace promedio de C—Cl es de 338 kJ/mol.)

9.90 ¿Cuál de las siguientes moléculas tiene el enlace nitrógeno-nitrógeno más corto? N_2H_4, N_2O, N_2, N_2O_4. Explique su respuesta.

9.91 La mayor parte de los ácidos orgánicos se representan como RCOOH, donde COOH es el grupo carboxilo y R es el resto de la molécula. (Por ejemplo, R es CH_3 en el ácido acético, CH_3COOH.) *a*) Dibuje una estructura de Lewis para el grupo carboxilo. *b*) Tras la ionización, el grupo carboxilo se convierte en el grupo carboxilato, COO^-. Dibuje las estructuras de resonancia para el grupo carboxilato.

9.92 ¿Cuáles de las siguientes especies son isoelectrónicas?: NH_4^+, C_6H_6, CO, CH_4, N_2, $B_3N_3H_6$.

9.93 Las siguientes especies se han detectado en el espacio interestelar: *a*) CH, *b*) OH, *c*) C_2, *d*) HNC, *e*) HCO. Dibuje estructuras de Lewis para estas especies e indique si son diamagnéticas o paramagnéticas.

9.94 El ion amiduro, NH_2^-, es una base de Brønsted. Represente la reacción entre este ion y el agua.

9.95 Dibuje estructuras de Lewis para las siguientes moléculas orgánicas: *a*) tetrafluoroetileno (C_2F_4), *b*) propano (C_3H_8), *c*) butadieno ($CH_2CHCHCH_2$), *d*) propino (CH_3CCH), *e*) ácido benzoico (C_6H_5COOH). (Para dibujar la estructura del C_6H_5COOH, sustituya un átomo de H en el benceno con un grupo COOH.)

9.96 El ion triyoduro (I_3^-) en el que los átomos de I están arreglados en línea recta es estable, pero el correspondiente ion F_3^- no existe. Explique por qué.

9.97 Compare la entalpía de enlace en el F_2 con el cambio de energía para el proceso siguiente:

$$F_2(g) \longrightarrow F^+(g) + F^-(g)$$

¿Cuál es la disociación preferente para el F_2, desde el punto de vista energético?

9.98 El isocianato de metilo (CH_3NCO) es una materia prima para fabricar pesticidas. En diciembre de 1984, el agua que se filtró en un tanque de una planta química en el que se almacenaba esta sustancia produjo una nube tóxica que mató a miles de personas en Bopal, India. Dibuje las estructuras de Lewis para el CH_3NCO y muestre las cargas formales.

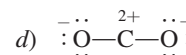
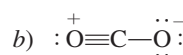
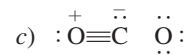
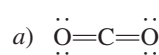
9.99 Se cree que las moléculas de nitrato de cloro ($ClONO_2$) promueven la destrucción de la capa de ozono de la estratosfera sobre la Antártica. Dibuje una estructura de Lewis razonable para esta molécula.

9.100 A continuación se muestran algunas estructuras de resonancia para la molécula de CO_2. Explique por qué algunas de ellas probablemente no son relevantes para describir los enlaces en esta molécula.

a) $\ddot{\underset{..}{O}}=C=\ddot{\underset{..}{O}}$

b) $:\overset{+}{O}\equiv C-\ddot{\underset{..}{O}}:^-$

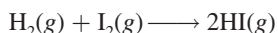
c) $:\overset{+}{O}\equiv \overset{-}{\ddot{C}} \quad \ddot{\underset{..}{O}}:$

d) $^-:\ddot{\underset{..}{O}}-\overset{2+}{C}-\ddot{\underset{..}{O}}:^-$

9.101 Para cada una de las siguientes moléculas orgánicas dibuje una estructura de Lewis donde los átomos de carbono estén enlazados entre sí por enlaces sencillos: *a*) C_2H_6, *b*) C_4H_{10}, *c*) C_5H_{12}. Para *b*) y *c*), muestre sólo las estructuras en las que cada átomo de C esté enlazado a no más de dos átomos de carbono.

9.102 Dibuje estructuras de Lewis para los siguientes compuestos de clorofluorocarbonos (CFC), los cuales son parcialmente responsables de la disminución del ozono en la estratosfera: *a*) $CFCl_3$, *b*) CF_2Cl_2, *c*) CHF_2Cl, *d*) CF_3CHF_2.

9.103 Dibuje las estructuras de Lewis de las siguientes moléculas orgánicas: C_2H_3F, C_3H_6, C_4H_8. En cada una existe un enlace C═C y los demás átomos de carbono están unidos por enlaces C—C.

9.104 Calcule el valor de $\Delta H°$ de la reacción:

$$H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2HI(g)$$

utilizando *a*) la ecuación (9.3) y *b*) la ecuación (6.18). El ΔH_f° para el $I_2(g)$ es de 61.0 kJ/mol.

9.105 Dibuje estructuras de Lewis para las siguientes moléculas orgánicas: *a*) metanol (CH_3OH); *b*) etanol (CH_3CH_2OH); *c*) tetraetilo de plomo [$Pb(CH_2CH_3)_4$], el cual se usa en la "gasolina con plomo", *d*) metilamina (CH_3NH_2), usado en el bronceado; *e*) gas mostaza ($ClCH_2CH_2SCH_2CH_2Cl$), un gas venenoso utilizado en la Primera Guerra Mundial; *f*) urea [$(NH_2)_2CO$], un fertilizante, y *g*) glicina (NH_2CH_2COOH), un aminoácido.

9.106 Escriba las estructuras de Lewis para las siguientes cuatro especies isoelectrónicas: *a*) CO, *b*) NO^+, *c*) CN^-, *d*) N_2. Muestre las cargas formales.

9.107 El oxígeno forma tres tipos de compuestos iónicos en los que los aniones son óxido (O^{2-}), peróxido (O_2^{2-}) y superóxido (O_2^-). Dibuje las estructuras de Lewis de estos iones.

9.108 Indique qué tan correcto es el enunciado "todos los compuestos que contienen un átomo de gas noble violan la regla del octeto".

9.109 Escriba tres estructuras de resonancia para *a*) el ion cianato (NCO^-) y *b*) el ion isocianato (CNO^-). En cada caso, organice las estructuras de resonancia en orden creciente de importancia.

9.110 *a*) A partir de los datos siguientes, calcule la entalpía de enlace del ion F_2^-.

$$F_2(g) \longrightarrow 2F(g) \qquad \Delta H^\circ_{\text{reacción}} = 156.9 \text{ kJ/mol}$$
$$F^-(g) \longrightarrow F(g) + e^- \qquad \Delta H^\circ_{\text{reacción}} = 333 \text{ kJ/mol}$$
$$F_2^-(g) \longrightarrow F_2(g) + e^- \qquad \Delta H^\circ_{\text{reacción}} = 290 \text{ kJ/mol}$$

b) Explique la diferencia entre las entalpías de enlace de F_2 y F_2^-.

9.111 El concepto de resonancia en ocasiones se describe por la analogía de una mula, que es una cruza entre un caballo y una burra. Compare esta analogía con la utilizada en este capítulo, sobre la descripción de un rinoceronte como la cruza entre un grifón y un unicornio. ¿Cuál sería la descripción más apropiada y por qué razón?

9.112 ¿Cuáles son las otras dos razones para elegir la opción *b*) en el ejemplo 9.7?

9.113 En el ensayo "Química en acción" de la página 393 sobre el óxido nítrico, se dice que éste es una de las aproximadamente diez moléculas estables más pequeñas que se conocen. Con lo que se ha aprendido hasta ahora, escriba todas las moléculas diatómicas que conozca, nómbrelas y dibuje sus estructuras de Lewis.

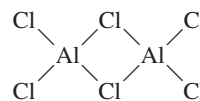
9.114 La longitud del enlace N—O en el óxido nítrico es de 115 pm, lo cual es intermedio entre un enlace triple (106 pm) y uno doble (120 pm). *a*) Dibuje dos estructuras de resonancia para el NO y explique su importancia relativa. *b*) ¿Es posible dibujar una estructura de resonancia que tenga un enlace triple entre los átomos?

9.115 Aunque el dióxido de nitrógeno (NO_2) es un compuesto estable, hay la tendencia para que dos de estas moléculas se combinen y formen el tetróxido de dinitrógeno (N_2O_4). Explique la razón de esto y dibuje cuatro estructuras de resonancia para N_2O_4 que muestren las cargas formales.

9.116 Otra posible estructura básica para el ion CO_3^{2-} (carbonato), además de la que se mostró en el ejemplo 9.5, es O C O O. ¿Por qué no se utiliza esta estructura para representar el ion CO_3^{2-}?

9.117 Dibuje una estructura de Lewis para el pentóxido de dinitrógeno (N_2O_5) donde cada átomo de N esté enlazado a tres átomos de O.

9.118 En la fase gaseosa, el cloruro de aluminio existe como dímero (una unidad de dos) con la fórmula Al_2Cl_6. Su estructura básica está dada por:

```
Cl     Cl     Cl
  \   /  \   /
   Al     Al
  /   \  /   \
Cl     Cl     Cl
```

Complete la estructura de Lewis y señale los enlaces covalentes coordinados en la molécula.

9.119 El radical hidroxilo (OH) desempeña una función importante en la química de la atmósfera. Es muy reactivo y tiende a combinarse con un átomo de H de otros compuestos, con lo que éstos se degradan. Por ello, en ocasiones al OH se le conoce como un radical "detergente", ya que ayuda a limpiar la atmósfera. *a*) Escriba la estructura de Lewis para este radical. *b*) Revise la tabla 9.4 para explicar por qué el radical tiene mayor afinidad por los átomos de H. *c*) Obtenga un valor aproximado del cambio de entalpía para la siguiente reacción:

$$OH(g) + CH_4(g) \longrightarrow CH_3(g) + H_2O(g)$$

d) El radical se genera cuando la luz solar choca con el vapor de agua. Calcule la máxima longitud de onda (en nanómetros) necesaria para romper un enlace O—H en el H_2O.

9.120 Los experimentos muestran que se necesitan 1 656 kJ/mol para romper todos los enlaces del metano (CH_4) y 4 006 kJ/mol para romper todos los enlaces en el propano (C_3H_8). Con estos datos, calcule la energía promedio del enlace C—C.

9.121 Dibuje tres estructuras de resonancia del dióxido de azufre (SO_2). Indique cuáles son las estructuras más probables. (*Sugerencia*: Vea el ejemplo 9.11.)

9.122 El cloruro de vinilo (C_2H_3Cl) se distingue del etileno (C_2H_4) en que uno de los átomos de H está sustituido por un átomo de Cl. El cloruro de vinilo se utiliza para preparar policloruro de vinilo, un polímero importante para fabricar tuberías. *a*) Dibuje la estructura de Lewis del cloruro de vinilo. *b*) La unidad repetida en el policloruro de vinilo es —CH_2—CHCl—. Dibuje una parte de la molécula que señale tres de estas unidades repetidas. *c*) Calcule el cambio de entalpía cuando 1.0×10^3 kg de cloruro de vinilo forman policloruro de vinilo.

9.123 En 1998, un grupo de científicos que trabajaban con un tipo especial de microscopio electrónico lograron medir la fuerza necesaria para romper un *solo* enlace químico. Si se necesitaron 2.0×10^{-9} N para romper un enlace C—Si, calcule la entalpía de enlace en kJ/mol. Suponga que la longitud del enlace aumentó en 2 Å (2×10^{-10} m) antes de romperse.

9.124 El químico estadounidense Robert S. Mulliken propuso una definición distinta para la electronegatividad (EN) de un elemento, dada por

$$\text{EN} = \frac{\text{IE} + \text{EA}}{2}$$

donde IE es la primera energía de ionización y EA es la afinidad electrónica del elemento. A partir de esta ecuación, determine los valores de electronegatividad para O, F y Cl. Compare las electronegatividades de estos elementos en la escala de Mulliken y en la escala de Pauling. (Para convertir estos valores a la escala de Pauling, divida cada valor de EN entre 230 kJ/mol.)

9.125 Entre los anestésicos inhalados comunes están:

halotano: $CF_3CHClBr$

enflurano: $CHFClCF_2OCHF_2$

isoflurano: $CF_3CHClOCHF_2$

metoxiflurano: $CHCl_2CF_2OCH_3$

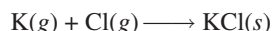
Dibuje las estructuras de Lewis de estas moléculas.

9.126 Un estudiante de su grupo afirma que el óxido de magnesio en realidad está compuesto por iones Mg^+ y O^-, no por iones Mg^{2+} y O^{2-}. Sugiera algunos experimentos con los que usted pudiera demostrar que su compañero está equivocado.

Problemas especiales

9.127 El ácido sulfúrico (H_2SO_4), el producto químico industrial más importante del mundo, se prepara mediante la oxidación del azufre para convertirlo en dióxido de azufre y después en trióxido de azufre. A pesar de que el trióxido de azufre reacciona con agua para formar el ácido sulfúrico, forma finas gotas de H_2SO_4 con vapor de agua que es difícil de condensar. Por otro lado, el trióxido de azufre primero se disuelve en ácido sulfúrico a 98% para formar óleum ($H_2S_2O_7$), el cual, por tratamiento con agua, se convierte en ácido sulfúrico concentrado. Escriba las ecuaciones para todos los pasos y dibuje la estructura de Lewis del óleum con base en el análisis del ejemplo 9.11.

9.128 Con los datos de la energía reticular del KCl de la tabla 9.1 y la energía de ionización del K y la afinidad electrónica del Cl, en las tablas 8.2 y 8.3, calcule $\Delta H°$ para la reacción

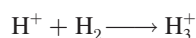
$$K(g) + Cl(g) \longrightarrow KCl(s)$$

9.129 La especie H_3^+ es el ion poliatómico más simple. La geometría del ion es la de un triángulo equilátero. *a*) Dibuje tres estructuras de resonancia para representar el ion. *b*) Con la siguiente información

$$2H + H^+ \longrightarrow H_3^+ \qquad \Delta H° = -849 \text{ kJ/mol}$$

y

$$H_2 \longrightarrow 2H \qquad \Delta H° = 436.4 \text{ kJ/mol}$$

calcule $\Delta H°$ para la reacción

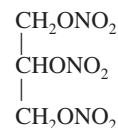
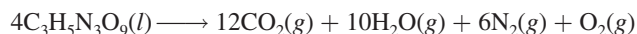
$$H^+ + H_2 \longrightarrow H_3^+$$

9.130 La entalpía de enlace del enlace C—N en el grupo amida de las proteínas (vea el problema 9.81) se puede tratar como un promedio de los enlaces C—N y C═N. Calcule la longitud de onda máxima de la luz necesaria para romper el enlace.

9.131 En 1999 se preparó un ion raro que contenía sólo nitrógeno (N_5^+). Dibuje las tres estructuras de resonancia del ion, mostrando las cargas formales. (*Sugerencia*: Los átomos de N se unen en forma lineal.)

9.132 La nitroglicerina es uno de los explosivos que se utilizan más comúnmente, tiene la siguiente estructura

CH_2ONO_2
|
$CHONO_2$
|
CH_2ONO_2

La reacción de descomposición es

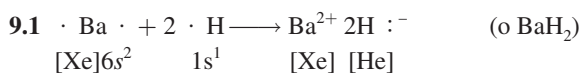
$$4C_3H_5N_3O_9(l) \longrightarrow 12CO_2(g) + 10H_2O(g) + 6N_2(g) + O_2(g)$$

La acción explosiva es el resultado del calor liberado y del gran incremento en el volumen gaseoso. *a*) Calcule $\Delta H°$ para la descomposición de un mol de nitroglicerina utilizando los valores de entalpía estándar de formación y entalpía de enlace. Suponga que los dos átomos de O de los grupos NO_2 están unidos al N con un enlace sencillo y un enlace doble. *b*) Calcule el volumen combinado de los

gases a TPE. *c*) Suponga una temperatura de explosión inicial de 3 000 K, estime la presión ejercida por los gases mediante el resultado de *b*). (La entalpía estándar de formación de la nitroglicerina es de –371.1 kJ/mol.)

9.133 Dé una breve descripción de los usos médicos de los siguientes compuestos iónicos: $AgNO_3$, $BaSO_4$, $CaSO_4$, KI, Li_2CO_3, $Mg(OH)_2$, $MgSO_4$, $NaHCO_3$, Na_2CO_3, NaF, TiO_2, ZnO. Necesitaremos investigar en Internet algunos de estos compuestos.

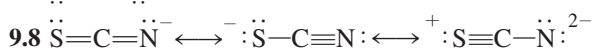
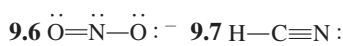
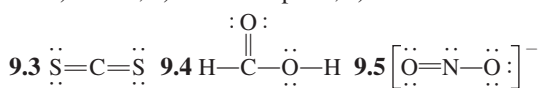
9.134 Use la tabla 9.4 para estimar la entalpía de enlace de los enlaces C—C, N—N y O—O en C_2H_6, N_2H_4 y H_2O_2, respectivamente. ¿Qué influencia ejercen los pares solos en los átomos adyacentes sobre la fortaleza de los enlaces particulares?

Respuestas a los ejercicios de práctica

9.1 · Ba · + 2 · H ⟶ Ba^{2+} 2H :$^-$ (o BaH_2)
$[Xe]6s^2$ $1s^1$ [Xe] [He]

9.2 *a*) iónico, *b*) covalente polar, *c*) covalente

9.3 S=C=S **9.4** H—C(=O)—O—H **9.5** [O=N—O:]$^-$

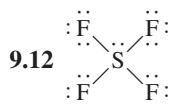
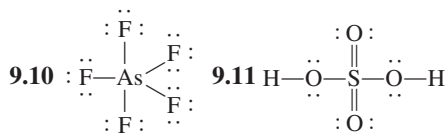
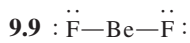
9.6 O=N—O:$^-$ **9.7** H—C≡N:

9.8 S=C=N$^-$ ⟷ $^-$:S—C≡N: ⟷ $^+$:S≡C—N:$^{2-}$

La primera estructura es la más importante; la última, la menos importante.

9.9 :F—Be—F:

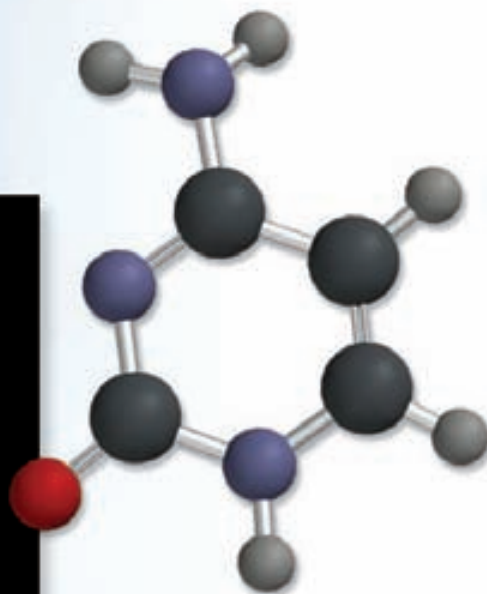
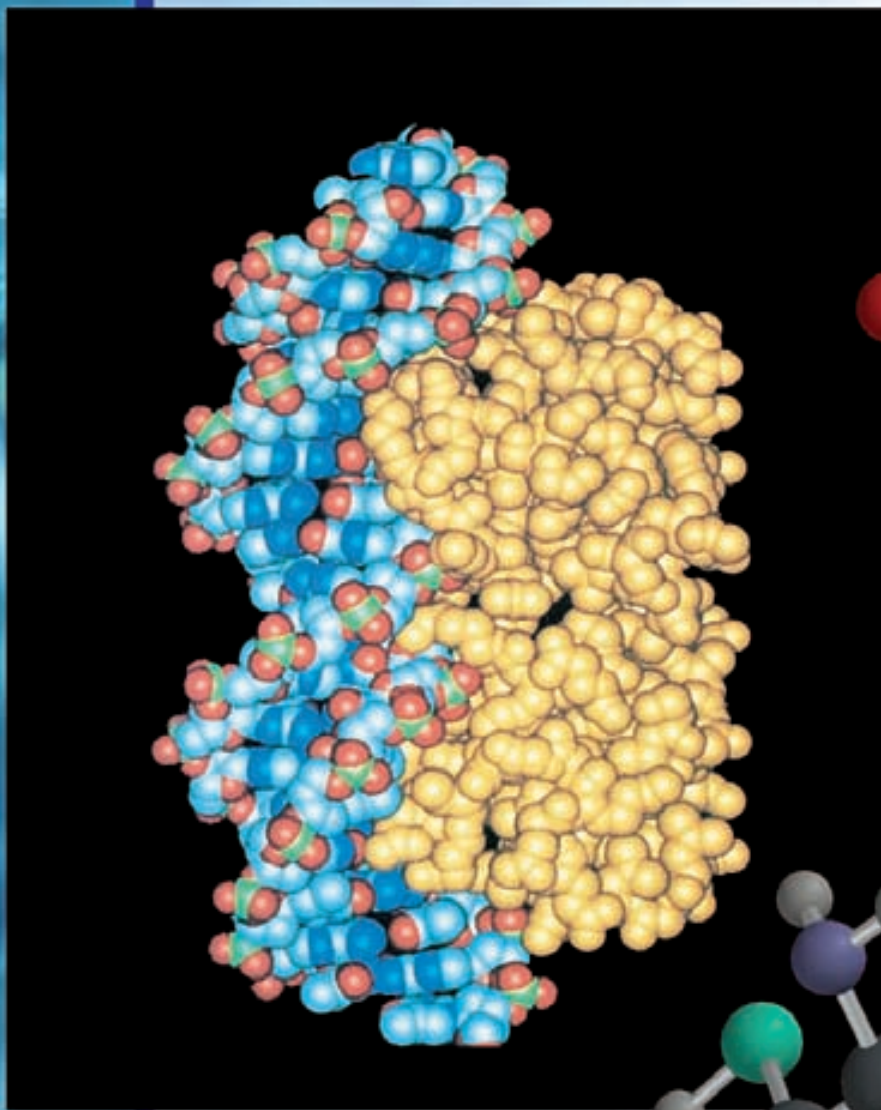
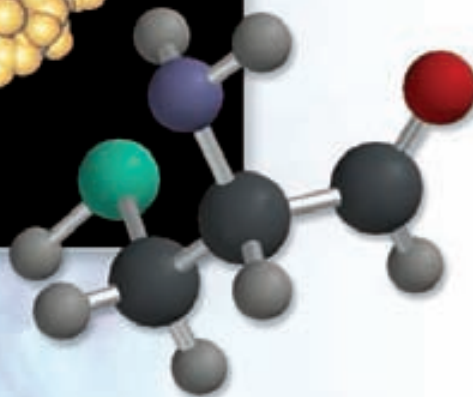
9.10 AsF_5: :F—As(F)(F)(F)(F) (estructura de Lewis)

9.11 H—O—S(=O)(=O)—O—H

9.12 SF_4: S con cuatro F y un par solo (estructura de Lewis)

9.13 *a*) –543.1 kJ/mol, *b*) –543.2 kJ/mol

9.14 *a*) –119 kJ/mol, *b*) –137.0 kJ/mol

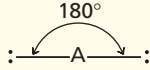
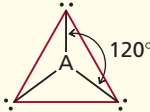
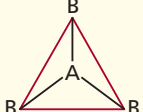
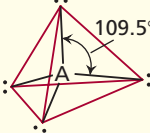
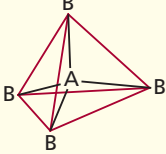
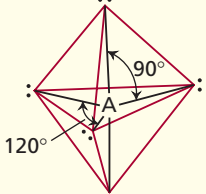
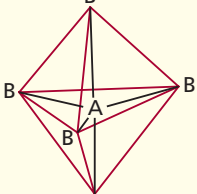
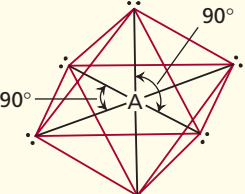
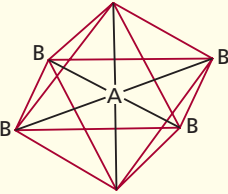
Enlace químico II

Geometría molecular e hibridación de orbitales atómicos

La forma de las moléculas desempeña una función importante en las reacciones bioquímicas complejas como las que tienen lugar entre las moléculas de una proteína y de ADN. Los siguientes dos modelos muestran la cisteína, un aminoácido encontrado en las proteínas, y la citosina, una de las cuatro bases en una molécula de ADN.

10

Sumario

Avance del capítulo

- En primer lugar, examinaremos la función de los enlaces químicos y de los pares libres en la geometría molecular en términos de un método simple denominado modelo RPECV (10.1)
- Después, aprenderemos los factores que determinan si una molécula posee un momento dipolar y de qué manera puede utilizarse su medición en el estudio de la geometría molecular. (10.2)
- Luego aprenderemos el método mecánico cuántico, denominado teoría de enlace valencia (EV), en el estudio de los enlaces químicos. La teoría EV explica por qué y cómo se forman los enlaces químicos en términos de traslapo de orbitales atómicos. (10.3)
- Podremos ver que el enfoque EV, en términos del concepto de mezcla o hibridación de orbitales atómicos, explica tanto la formación de los enlaces químicos como la geometría molecular. (10.4 y 10.5)
- Después examinaremos otro tratamiento mecánico cuántico del enlace químico, denominado teoría de orbitales moleculares (OM). La teoría OM considera la formación de orbitales moleculares como resultado del traslapo de orbitales atómicos, y permite explicar el paramagnetismo de la molécula de oxígeno. (10.6)
- Veremos que la escritura de la configuración de los orbitales moleculares es análoga a la escritura de la configuración electrónica para átomos en los que se aplica tanto el principio de exclusión de Pauli como la regla de Hund. Mediante moléculas diatómicas homonucleares como ejemplos, podremos entender la fuerza de un enlace, así como las propiedades magnéticas generales a partir de las configuraciones de los orbitales moleculares. (10.7)
- Por último, el concepto de la formación de orbitales moleculares se amplía hasta los orbitales moleculares deslocalizados, los cuales abarcan tres o más átomos. Veremos que estos orbitales deslocalizados imparten estabilidad adicional a moléculas como el benceno. (10.8)

En el capítulo 9 estudiamos el enlace en términos de la teoría de Lewis. En este capítulo estudiaremos la forma, o geometría, de las moléculas. La geometría tiene una influencia importante en las propiedades físicas y químicas de las moléculas; por ejemplo, el punto de fusión, el punto de ebullición y la reactividad. Aprenderemos a predecir la forma de las moléculas con bastante exactitud con un método sencillo que se basa en las estructuras de Lewis.

La teoría de Lewis sobre el enlace químico, a pesar de ser útil y fácil de aplicar, no indica cómo y por qué se forman los enlaces. Una interpretación adecuada del enlace proviene de la mecánica cuántica. Por esa razón, en la segunda parte de este capítulo aplicaremos la mecánica cuántica al estudio de la geometría y la estabilidad de las moléculas.

10.1 Geometría molecular

El término "átomo central" se refiere a un átomo que no es un átomo terminal en una molécula poliatómica.

La geometría molecular se refiere a la disposición tridimensional de los átomos de una molécula. La geometría de una molécula afecta sus propiedades físicas y químicas; por ejemplo, el punto de fusión, el punto de ebullición, la densidad y el tipo de reacciones en que pueden participar. En general, la longitud y el ángulo de los enlaces se deben determinar de manera experimental. Sin embargo, existe un procedimiento sencillo que permite anticipar la geometría de las moléculas o iones con buena predictibilidad, si conocemos el número de electrones que rodean al átomo central, según su estructura de Lewis. El fundamento de este enfoque es la suposición de que los pares de electrones de la capa de valencia de un átomo se repelen entre sí. La ***capa de valencia*** es la *capa de electrones más externa ocupada en un átomo*; *contiene los electrones que generalmente están implicados en el enlace*. En un enlace covalente, un par de electrones, a menudo llamado *par enlazante*, es el responsable de mantener dos átomos juntos. Sin embargo, en una molécula poliatómica, donde hay dos o más enlaces entre el átomo central y los átomos que lo rodean, la repulsión entre los electrones de los diferentes pares enlazantes hace que se mantengan lo más alejados que sea posible. La geometría que finalmente adopta la molécula (definida por la posición de todos los átomos) es aquella en la que la repulsión es mínima. Este enfoque para estudiar la geometría molecular se llama ***modelo de la repulsión de los pares electrónicos de la capa de valencia (RPECV)***, ya que *explica la distribución geométrica de los pares electrónicos que rodean al átomo central en términos de la repulsión electrostática entre dichos pares*.

Dos reglas generales para la aplicación del modelo RPECV son:

1. Al considerar la repulsión de los pares electrónicos, los enlaces dobles y triples se pueden tratar como si fueran enlaces sencillos. Éste es un buen enfoque con propósitos cualitativos. Sin embargo, debe observarse que, en realidad, los enlaces múltiples son "mayores" que los enlaces sencillos; es decir, como hay dos o tres enlaces entre dos átomos, la densidad electrónica ocupa mayor espacio.
2. Si una molécula tiene dos o más estructuras resonantes, podemos aplicar el modelo RPECV a cualquiera de ellas. Por lo general, las cargas formales no se muestran.

Con este modelo en mente podemos predecir la geometría de las moléculas (y iones) de manera sistemática. Para lograrlo, es conveniente dividir las moléculas en dos categorías, dependiendo de la presencia o ausencia de pares electrónicos libres en el átomo central.

Moléculas en las que el átomo central no tiene pares de electrones libres

Para simplificar, consideraremos moléculas que contengan átomos sólo de dos elementos, A y B, de los cuales A es el átomo central. Estas moléculas tienen la fórmula general AB_x, donde x es un entero 2, 3,… (Si $x = 1$, tenemos una molécula diatómica AB que, por definición, es lineal.) En la mayoría de los casos, x está entre 2 y 6.

En la tabla 10.1 se muestran cinco posibles distribuciones de pares electrónicos alrededor del átomo central A. Como resultado de la repulsión mutua, los pares electrónicos se alejan lo más posible entre sí. Observe que la tabla muestra la distribución de los pares electrónicos pero no la posición de los átomos alrededor del átomo central. Las moléculas en las que el átomo central no tiene pares libres tienen una de estas cinco distribuciones de pares enlazantes. Con base en la tabla 10.1 como referencia, estudiaremos la geometría de las moléculas con fórmulas AB_2, AB_3, AB_4, AB_5 y AB_6.

AB_2: cloruro de berilio ($BeCl_2$)

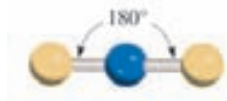
La estructura de Lewis del cloruro de berilio en estado gaseoso es

$$:\ddot{\underset{..}{Cl}}—Be—\ddot{\underset{..}{Cl}}:$$

TABLA 10.1 **Distribución de los pares electrónicos alrededor de un átomo central (A) en una molécula y geometría de algunas moléculas y iones sencillos en los que el átomo central no tiene pares libres**

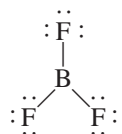
Número de pares de electrones	Distribución de los pares de electrones*	Geometría molecular*	Ejemplos
2	180° Lineal	B — A — B Lineal	$BeCl_2$, $HgCl_2$
3	120° Plana trigonal	Plana trigonal	BF_3
4	109.5° Tetraédrica	Tetraédrica	CH_4, NH_4^+
5	90°, 120° Bipiramidal trigonal	Bipiramidal trigonal	PCl_5
6	90°, 90° Octaédrica	Octaédrica	SF_6

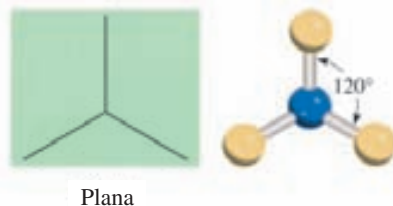
* Las líneas a color se utilizan sólo para mostrar la forma global; no representan enlaces.

Debido a que los pares enlazantes se repelen entre sí deben estar en los extremos opuestos de una línea recta para estar tan alejados como sea posible. Así, podemos predecir que el ángulo ClBeCl es de 180° y la molécula es lineal (vea la tabla 10.1). El modelo de "esferas y barras" del $BeCl_2$ es

Las esferas amarillas y azules son para átomos en general.

AB_3: trifluoruro de boro (BF_3)

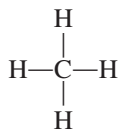
El trifluoruro de boro contiene tres enlaces covalentes, o pares enlazantes. En la distribución más estable, los tres enlaces BF apuntan hacia los vértices de un triángulo equilátero con el B en el centro del mismo:

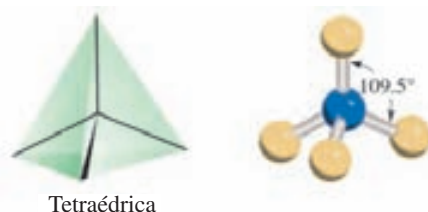
```
      ..
     :F:
      |
      B
  .. /  \ ..
 :F       F:
  ..      ..
```

De acuerdo con la tabla 10.1, la geometría del BF_3 es *plana trigonal* porque los tres átomos terminales están en los vértices de un triángulo equilátero, que es plano:

Plana

Así, cada uno de los tres ángulos FBF es de 120°, y los cuatro átomos se encuentran en el mismo plano.

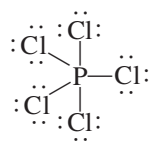
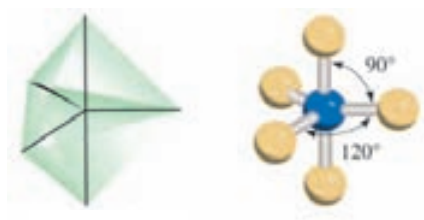
AB_4: metano (CH_4)

La estructura de Lewis del metano es:

```
    H
    |
H—C—H
    |
    H
```

Debido a que hay cuatro pares enlazantes, la geometría del CH_4 es tetraédrica (vea la tabla 10.1). Un *tetraedro* tiene cuatro lados (el prefijo *tetra* significa “cuatro”), o cuatro caras, en el que todos son triángulos equiláteros. En una molécula tetraédrica, el átomo central (en este caso el C) se localiza en el centro del tetraedro y los otros cuatro átomos están en los vértices. Los ángulos de enlace son de 109.5°.

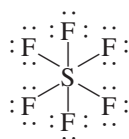
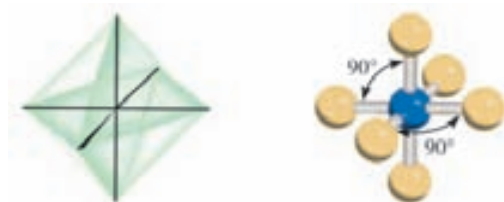
Tetraédrica

AB_5: pentacloruro de fósforo (PCl_5)

La estructura de Lewis del pentacloruro de fósforo (en la fase gaseosa) es

```
          ..
   ..    :Cl:
  :Cl     |       ..
   ..  \  P—Cl:
   ..  /  |       ..
  :Cl    :Cl:
   ..     ..
```

La única forma de reducir las fuerzas de repulsión entre los cinco pares enlazantes es distribuir los enlaces PCl en forma de una bipiramidal trigonal (vea la tabla 10.1). Una bipiramidal trigonal se forma al unir por la base triangular común a dos tetraedros:

Bipiramidal trigonal

El átomo central (en este caso el P) está en el centro del triángulo común con los átomos que le rodean colocados en los cinco vértices de la bipirámide trigonal. Se dice que los átomos que se localizan arriba y abajo del plano triangular ocupan posiciones *axiales*, y los que se localizan en el plano triangular ocupan posiciones *ecuatoriales*. El ángulo entre cualquiera de dos enlaces ecuatoriales es de 120°; el que se forma entre un enlace axial y uno ecuatorial es de 90°, y el que se forma entre dos enlaces axiales es de 180°.

AB_6: hexafluoruro de azufre (SF_6)

La estructura de Lewis del hexafluoruro de azufre es

La distribución más estable para los seis pares enlazantes SF es en forma de un octaedro, como se muestra en la tabla 10.1. Un octaedro tiene ocho lados (el prefijo *octa* significa "ocho"), y se forma uniendo por la base dos pirámides de base cuadrada. El átomo central (en este caso el S) está en el centro de la base cuadrada y los átomos que lo rodean se encuentran en los seis vértices. Todos los ángulos de enlace son de 90°, excepto el que se forma entre el átomo central y los dos átomos diametralmente opuestos entre sí. Este ángulo es de 180°. Debido a que en una molécula octaédrica los seis enlaces son equivalentes, no se pueden utilizar los términos "axial" y "ecuatorial" como en el caso de una molécula bipiramidal trigonal.

Octaédrica

Moléculas en las que el átomo central tiene uno o más pares de electrones libres

La determinación de la geometría de una molécula resulta más complicada si el átomo central tiene pares tanto libres como enlazantes. En estas moléculas hay tres tipos de fuerzas de repulsión: entre pares enlazantes, entre pares libres y entre un par enlazante y uno libre. En general, de acuerdo con el modelo RPECV, las fuerzas de repulsión disminuyen según el siguiente orden:

repulsión de par libre *vs.* par libre > repulsión de par libre *vs.* par enlazante > repulsión de par enlazante *vs.* par enlazante

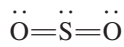
Los electrones de un enlace están unidos por las fuerzas de atracción que ejercen los núcleos de los dos átomos enlazados. Estos electrones tienen menor "distribución espacial" que los pares libres; es decir, ocupan menos espacio que los pares libres, los cuales están asociados sólo a un átomo en particular. Debido a que un par de electrones libres en una molécula ocupa más espacio, experimenta mayor repulsión hacia otros pares libres y hacia los pares enlazantes. Para identificar el número total de pares enlazantes y pares libres designaremos las moléculas con pares libres como AB_xE_y, donde A es el átomo central, B es uno de los átomos terminales o *ligante* y E es un par libre sobre A. Tanto x como y son números enteros; $x = 2, 3, \ldots$, y $y = 1, 2, \ldots$ Así, los valores de x y de y indican el número de átomos que rodean al átomo central y el número de pares libres sobre el átomo central, respectivamente. La molécula más sencilla de este tipo debe ser una molécula triatómica con un par libre sobre el átomo central, y su fórmula es AB_2E.

Para $x = 1$ tenemos una molécula diatómica, la cual por definición tiene una geometría lineal.

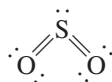
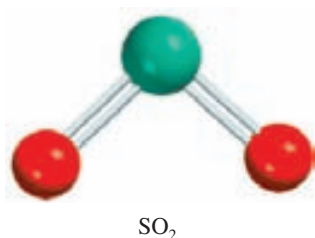
Como se muestra en los siguientes ejemplos, en la mayoría de los casos la presencia de pares libres sobre el átomo central dificulta la predicción exacta de los ángulos de enlace.

AB_2E: dióxido de azufre (SO_2)

La estructura de Lewis del dióxido de azufre es

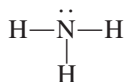
$$\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}=\ddot{S}=\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}$$

Debido a que en el modelo RPECV se tratan los enlaces dobles como si fueran sencillos, la molécula de SO_2 se puede visualizar como un átomo central de S con tres pares de electrones. De éstos, dos son pares enlazantes y uno es un par. En la tabla 10.1 apreciamos que la distribución de los tres pares de electrones es plana trigonal. Pero, debido a que uno de los pares de electrones es un par libre, la molécula de SO_2 tiene forma "angular".

$$\ddot{S}(=\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}})_2 \text{ (angular)}$$

SO_2

Debido a que la repulsión par libre contra par enlazante es mayor que la repulsión par enlazante contra par enlazante, los dos enlaces azufre-oxígeno se acercan ligeramente y el ángulo OSO es menor de 120°.

AB_3E: amoniaco (NH_3)

La molécula de amoniaco contiene tres pares enlazantes y un par no enlazante:

$$H-\ddot{N}-H \quad (\text{con } H \text{ unido a } N \text{ abajo})$$

Como se muestra en la tabla 10.1, la distribución global para cuatro pares de electrones es tetraédrica. Pero en el NH_3 uno de los pares de electrones es libre, por lo que la geometría del NH_3 es piramidal con base triangular (recibe este nombre porque parece una pirámide con el átomo de N en el ápice). Debido a que el par libre repele con más fuerza a los pares enlazantes, los tres pares enlazantes NH se aproximan entre sí:

$$\ddot{N}H_3 \text{ (piramidal)}$$

Así, el ángulo HNH en el amoniaco es menor que el ángulo tetraédrico ideal de 109.5° (vea la figura 10.1).

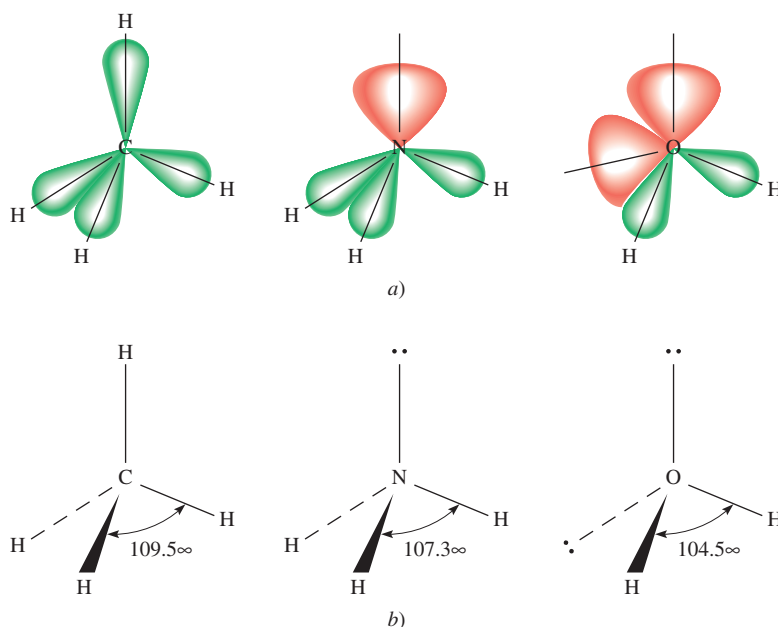
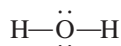



Figura 10.1 *a*) Tamaños relativos de los pares de enlace y los pares libres en CH_4, NH_3 y H_2O. *b*) Los ángulos de enlace en CH_4, NH_3 y H_2O. Observe que las líneas punteadas representan los ejes de los enlaces por detrás del plano del papel, las líneas como cuñas representan los ejes de los enlaces ubicados por delante del plano del papel, y las líneas delgadas representan enlaces en el plano del papel.

AB_2E_2: agua (H_2O)

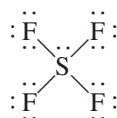
Una molécula de agua contiene dos pares enlazantes y dos pares libres:

$$\mathrm{H{-}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}{-}H}$$

La distribución global de los cuatro pares de electrones en el agua es tetraédrica, al igual que en el amoniaco. Sin embargo, a diferencia de éste, el agua tiene dos pares libres sobre el átomo central de O. Estos dos pares libres tienden a alejarse entre sí lo más posible. Como consecuencia, los dos pares enlazantes OH se acercan más entre sí, por lo que podemos predecir una mayor desviación del ángulo tetraédrico que en el NH_3. Como se muestra en la figura 10.1, el ángulo HOH es de 104.5°. La geometría del H_2O es angular:

$$\mathrm{H{\diagup}\ddot{O}{\diagdown}H}$$

AB_4E: tetrafluoruro de azufre (SF_4)

La estructura de Lewis del SF_4 es

$$\mathrm{:\!\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}\diagdown\ddot{S}\diagup\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}\!:\quad :\!\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}\diagup\diagdown\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}\!:}$$

El átomo central de azufre tiene cinco pares de electrones cuya distribución, de acuerdo con la tabla 10.1, es bipiramidal trigonal. Sin embargo, en la molécula de SF_4 uno de los pares de electrones es un par libre, por lo que la molécula debe tener una de las siguientes geometrías:

SF_4

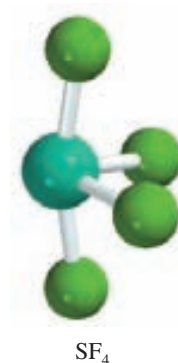
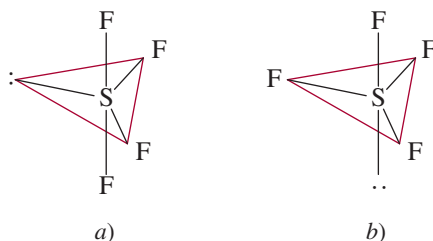
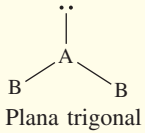
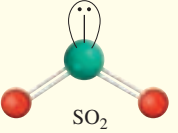
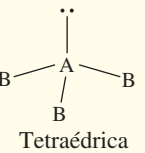
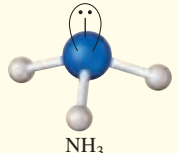
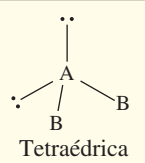
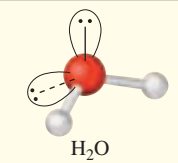
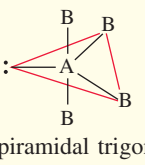
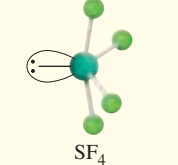
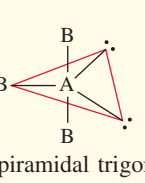
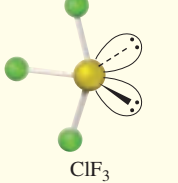
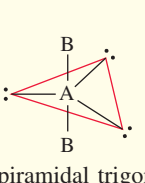
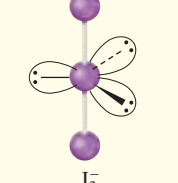
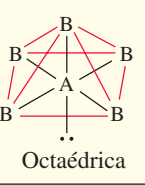
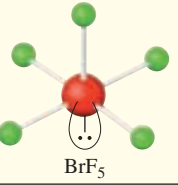
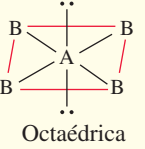
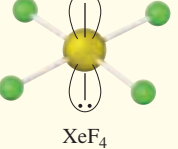



TABLA 10.2 Geometría de moléculas y iones sencillos en los cuales el átomo central tiene uno o más pares libres

Clase de molécula	Número total de pares de electrones	Número de pares enlazantes	Número de pares libres	Distribución de los pares de electrones	Geometría de la molécula o ion	Ejemplos
AB_2E	3	2	1	Plana trigonal	Angular	SO_2
AB_3E	4	3	1	Tetraédrica	Piramidal trigonal	NH_3
AB_2E_2	4	2	2	Tetraédrica	Angular	H_2O
AB_4E	5	4	1	Bipiramidal trigonal	Tetraédrica distorsionada (o de “sube y baja”)	SF_4
AB_3E_2	5	3	2	Bipiramidal trigonal	Con forma de T	ClF_3
AB_2E_3	5	2	3	Bipiramidal trigonal	Lineal	I_3^-
AB_5E	6	5	1	Octaédrica	Piramide cuadrada	BrF_5
AB_4E_2	6	4	2	Octaédrica	Plana cuadrada	XeF_4

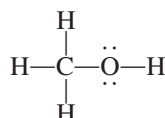
* Las líneas a color se utilizan sólo para mostrar la forma global: no representan enlaces.

En *a*) el par libre ocupa una posición ecuatorial, y en *b*) ocupa una posición axial. La posición axial tiene tres pares de electrones vecinos a 90° y uno a 180°, en tanto que la posición ecuatorial tiene dos pares de electrones vecinos a 90° y los otros dos a 120°. La repulsión es menor en *a*), por lo que la estructura observada experimentalmente es *a*). Algunas veces esta forma se describe como un tetraedro distorsionado (o con forma de "sube y baja" si se gira la estructura 90° a la derecha). El ángulo entre el átomo de F axial y el S es de 173° y el ángulo entre los átomos de F ecuatoriales y el S es de 102°.

En la tabla 10.2 se muestra la geometría de moléculas sencillas en las que el átomo central tiene uno o más pares libres, incluyendo algunos que no hemos descrito.

Geometría de moléculas con más de un átomo central

Hasta aquí hemos estudiado la geometría de las moléculas que tienen sólo un átomo central. La geometría global de las moléculas con más de un átomo central es difícil de definir en la mayoría de los casos. Con frecuencia podemos describir sólo la forma alrededor de cada átomo central. Por ejemplo, considere el metanol, CH_3OH, cuya estructura de Lewis es

```
    H
    |   ..
H — C — O — H
    |   ..
    H
```

Los dos átomos centrales (no terminales) en el metanol son C y O. Los tres pares enlazantes CH y el par enlazante CO tienen una distribución tetraédrica en torno al átomo de C. El ángulo de los enlaces HCH y OCH es aproximadamente de 109°. El átomo de O en este caso se parece al del agua, que tiene dos pares libres y dos pares enlazantes. Por tanto, la parte HOC de la molécula es angular y el ángulo HOC es aproximadamente igual a 105° (figura 10.2).

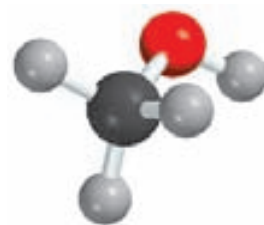



Figura 10.2 Geometría del CH_3OH.

Reglas para la aplicación del modelo RPECV

Después de estudiar la geometría de las moléculas en dos categorías (átomos centrales con y sin pares libres), considere las siguientes reglas para aplicar el modelo RPECV a todo tipo de moléculas:

1. Escriba la estructura de Lewis de la molécula, considerando únicamente los pares de electrones alrededor del átomo central (es decir, el átomo que está unido al resto de ellos).
2. Cuente el número de pares de electrones que rodean al átomo central (pares enlazantes y pares libres). Los enlaces dobles y triples se consideran como si fueran enlaces sencillos. Consulte la tabla 10.1 para predecir la distribución global de los pares de electrones.
3. Utilice las tablas 10.1 y 10.2 para predecir la geometría de la molécula.
4. Para predecir los ángulos de enlace observe que un par libre repele a otro par libre o a un par enlazante con más fuerza de lo que un par enlazante repele a otro par enlazante. Recuerde que no es sencillo predecir los ángulos de enlace con exactitud cuando el átomo central posee uno o más pares libres.

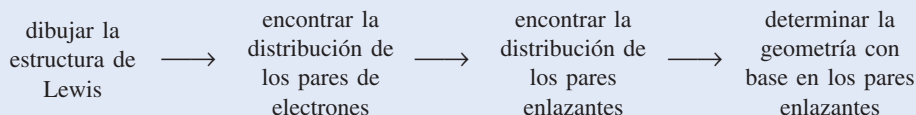
Con el modelo RPECV es posible hacer predicciones confiables de la geometría de una gran variedad de estructuras moleculares. Los químicos utilizan el modelo RPECV debido a su sencillez. A pesar de que se han hecho algunas consideraciones teóricas con respecto al papel de la "repulsión del par de electrones" en la determinación real de las formas moleculares, la suposición de que sí las determina ha conducido a predicciones útiles (y generalmente confia-

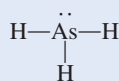
bles). No necesitamos conocer más del modelo en esta etapa del estudio de la química. En el ejemplo 10.1 se muestra la aplicación del modelo RPECV.

EJEMPLO 10.1

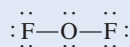
Utilice el modelo RPECV para predecir la geometría de las siguientes moléculas y iones: *a*) AsH_3, *b*) OF_2, *c*) $AlCl_4^-$, *d*) I_3^-, *e*) C_2H_4.

Estrategia La secuencia de pasos para determinar la geometría molecular es la siguiente:

dibujar la estructura de Lewis ⟶ encontrar la distribución de los pares de electrones ⟶ encontrar la distribución de los pares enlazantes ⟶ determinar la geometría con base en los pares enlazantes

AsH_3

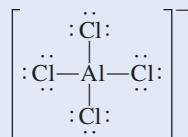
Solución *a*) La estructura de Lewis del AsH_3 es

```
     ..
  H—As—H
     |
     H
```

Hay cuatro pares de electrones alrededor del átomo central; por tanto, la distribución de los pares de electrones es tetraédrica (vea la tabla 10.1). Recuerde que la geometría de una molécula está determinada sólo por la distribución de los átomos (en este caso los átomos de As y H). Por tanto, cuando se elimina el par libre quedan tres pares enlazantes y una geometría piramidal trigonal, como en NH_3. No podemos predecir los ángulos HAsH con exactitud, pero sabemos que son menores que 109.5° debido a que la repulsión de los pares de electrones enlazantes de los enlaces As—H por el par libre del As es mayor que la repulsión entre los pares enlazantes.

b) La estructura de Lewis de OF_2 es

```
  ..  ..  ..
 :F—O—F:
  ..  ..  ..
```

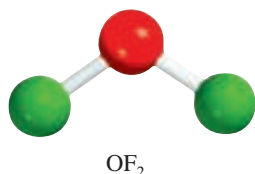
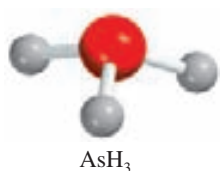
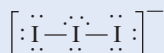
OF_2

Hay cuatro pares de electrones alrededor del átomo central; por tanto, la distribución de los pares de electrones es tetraédrica (vea la tabla 10.1). Recuerde que la geometría de una molécula es determinada sólo por la distribución de sus átomos (en este caso átomos de O y F). Por tanto, al eliminar los dos pares libres quedan dos pares enlazantes y una geometría angular como en el caso del H_2O. No podemos predecir el ángulo FOF con exactitud, pero sabemos que debe ser menor que 109.5° debido a que la repulsión de los pares de electrones de los enlaces O—F por los pares libres del O es mayor que la repulsión entre los pares enlazantes.

c) La estructura de Lewis de $AlCl_4^-$ es

```
        ..
 [     :Cl:      ]−
   ..   |    ..
 [ :Cl—Al—Cl:    ]
   ..   |    ..
 [     :Cl:      ]
        ..
```

$AlCl_3^-$

Hay cuatro pares de electrones alrededor del átomo central; por tanto, la distribución de los pares de electrones es tetraédrica. Debido a que no hay pares libres presentes, la distribución de los pares enlazantes es la misma que la distribución de los pares electrónicos. Por tanto, $AlCl_4^-$ tiene una geometría tetraédrica y todos los ángulos ClAlCl son de 109.5°.

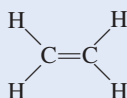
(*continúa*)

d) La estructura de Lewis de I_3^- es

$$\left[:\ddot{\underset{..}{I}}-\ddot{\underset{..}{I}}-\ddot{\underset{..}{I}}:\right]^-$$

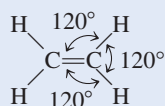
I_3^-

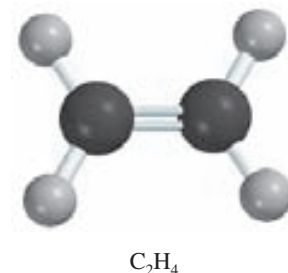
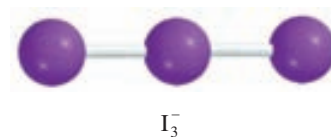
Hay cinco pares de electrones alrededor del átomo central; por tanto, la distribución de los pares electrónicos es bipiramidal trigonal. De los cinco pares electrónicos, tres son pares libres y dos son pares enlazantes. Recuerde que los pares libres ocupan preferentemente las posiciones ecuatoriales en una bipirámide trigonal (vea la tabla 10.2). Por tanto, al eliminar los pares libres queda una geometría lineal para el I_3^-, es decir, los tres átomos se encuentran sobre una línea recta.

e) La estructura de Lewis del C_2H_4 es

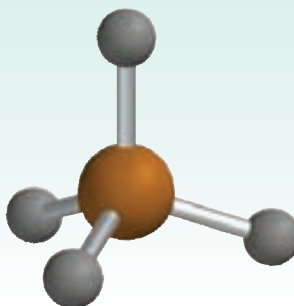
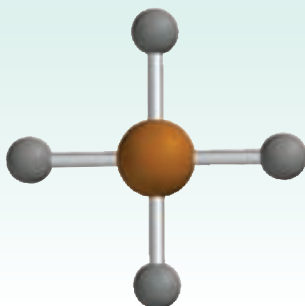
```
H       H
 \     /
  C═C
 /     \
H       H
```

C_2H_4

El enlace C═C en el modelo RPECV se trata como si fuera un enlace sencillo. Como hay tres pares de electrones alrededor de cada átomo de C y no hay pares libres presentes, la distribución alrededor de cada átomo de C tiene una forma plana trigonal igual que el BF_3, que se analizó antes. Por tanto, todos los ángulos de enlace que se predicen para el C_2H_4 son de 120°.

```
H   120°  H
 \  ↶↷  /
  C═C ⟲ 120°
 /  ↶↷  \
H   120°  H
```

Comentario 1) El ion I_3^- es una de las pocas estructuras cuyo ángulo (180°) se puede predecir con exactitud aunque el átomo central contenga pares libres. 2) En el C_2H_4, los seis átomos se encuentran en el mismo plano. La geometría global plana no se predice mediante el modelo RPECV, pero veremos más adelante por qué la molécula prefiere ser plana. En realidad, los ángulos son cercanos, pero no iguales, a 120° debido a que los enlaces no son equivalentes.

Ejercicio de práctica Utilice el modelo RPECV para prededir la geometría de: *a*) $SiBr_4$, *b*) CS_2 y *c*) NO_3^-.

Problemas similares: 10.7, 10.8, 10.9.

Revisión de conceptos

¿Cuál de las siguientes figuras geométricas tiene mayor estabilidad para hidruro de estaño (SnH_4)?

10.2 Momento dipolar

En la sección 9.5 aprendimos que el fluoruro de hidrógeno es un compuesto covalente con un enlace polar. Hay un desplazamiento de la densidad electrónica del H al F porque el átomo de F es más electronegativo que el átomo de H (vea la figura 9.4). El desplazamiento de la densidad electrónica se simboliza con una flecha cruzada ($\mapsto$) sobre la estructura de Lewis para indicar la dirección del desplazamiento. Por ejemplo,

$$\overset{\longmapsto}{\text{H—}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{F}}}\text{:}}$$

La separación de cargas resultante se representa como

$$\overset{\delta+\quad\delta-}{\text{H—}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{F}}}\text{:}}$$

donde δ (delta) denota una carga parcial. Esta separación de cargas queda confirmada en un campo eléctrico (figura 10.3). Cuando el campo se hace presente, las moléculas de HF orientan su extremo negativo hacia la placa positiva, y su extremo positivo hacia la placa negativa. Es posible detectar esta alineación de las moléculas en forma experimental.

Una medida cuantitativa de la polaridad de un enlace es su ***momento dipolar*** (μ), que *es el producto de la carga Q por la longitud r entre las cargas*:

$$\mu = Q \times r \qquad (10.1)$$

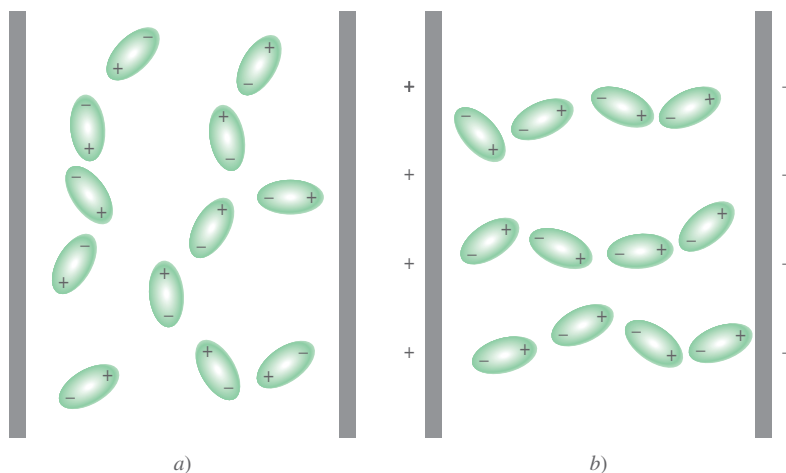
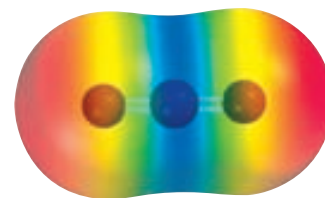
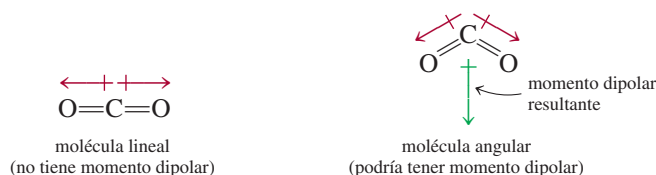
En una molécula diátomica como el HF, la carga Q es igual a δ+ y δ–.

Para mantener la neutralidad eléctrica, las cargas en ambos extremos de una molécula diatómica eléctricamente neutra deben ser iguales en magnitud y de signo opuesto. Sin embargo, en la ecuación (10.1) Q se refiere sólo a la magnitud de la carga y no a su signo, por lo que μ siempre es positiva. El momento dipolar generalmente se expresa en unidades debye (D), así llamadas por Peter Debye.[1] El factor de conversión es

$$1\ \text{D} = 3.336 \times 10^{-30}\ \text{C m}$$

donde C es coulombio y m es metro.

[1] Peter Joseph William Debye (1884-1966). Químico y físico estadounidense de origen alemán. Debye realizó contribuciones importantes al estudio de la estructura molecular, la química de los polímeros, el análisis de rayos X, y de disoluciones de electrólitos. Fue galardonado con el premio Nobel de Química en 1936.

Figura 10.3 Comportamiento de las moléculas polares *a*) en ausencia de un campo eléctrico externo y *b*) cuando el campo eléctrico está presente. Las moléculas no polares no se ven afectadas por un campo eléctrico.

Las moléculas diatómicas que contienen átomos de elementos *diferentes* (por ejemplo HCl, CO y NO) *tienen momento dipolar* y se dice que son ***moléculas polares***. Las moléculas diatómicas que contienen átomos del mismo elemento (por ejemplo H_2, O_2 y F_2) son ejemplos de ***moléculas no polares*** porque *no presentan momento dipolar*. El momento dipolar de una molécula formada por tres o más átomos está determinado tanto por la polaridad de sus enlaces como por su geometría. La presencia de enlaces polares no necesariamente implica que la molécula presenta un momento dipolar. El dióxido de carbono (CO_2), por ejemplo, es una molécula triatómica, por lo que su geometría puede ser lineal o angular:

Cada enlace carbono-oxígeno es polar con la densidad electrónica desplazada hacia el átomo de oxígeno, que es más electronegativo. Sin embargo, la geometría lineal de la molécula hace que se cancelen los momentos de los dos enlaces.

Las flechas muestran el desplazamiento de la densidad electrónica desde el átomo de carbono, que es menos electronegativo, hasta el átomo de oxígeno, que es más electronegativo. En cada caso, el momento dipolar de la molécula completa es la resultante de los dos *momentos de enlace*, es decir, de los momentos dipolares individuales de los enlaces polares C═O. El momento de enlace es una *cantidad vectorial*, lo que significa que tiene tanto magnitud como dirección. El momento dipolar es igual a la suma vectorial de los momentos de enlace. Los dos momentos de enlace en el CO_2 son iguales en magnitud. Debido a que tienen direcciones opuestas en una molécula lineal de CO_2, la suma o momento dipolar resultante es cero. Por otra parte, si el CO_2 fuera una molécula angular, los dos momentos de enlace se reforzarían parcialmente entre sí, de tal manera que la molécula presentaría un momento dipolar. Experimentalmente se ha encontrado que el dióxido de carbono no presenta momento dipolar. Como consecuencia, se concluye que la molécula de dióxido de carbono es lineal. La naturaleza lineal del dióxido de carbono se ha confirmado con otras mediciones experimentales.

El modelo RPECV predice que el CO_2 es una molécula lineal.

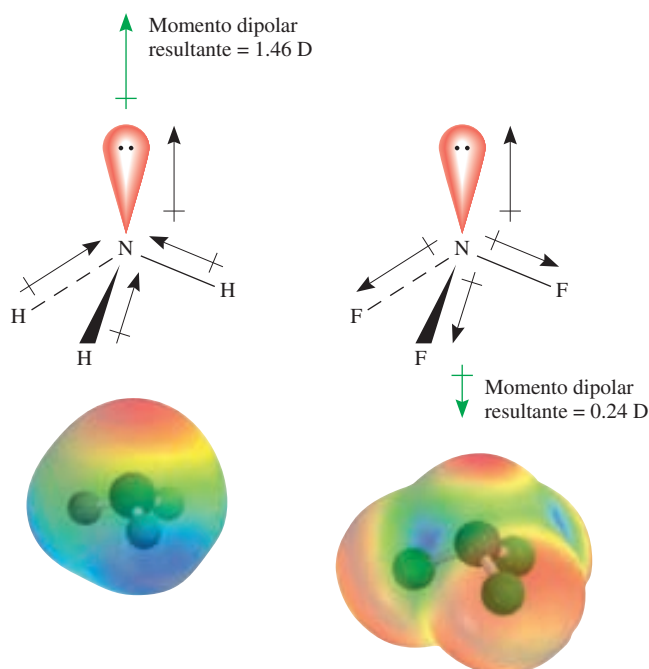
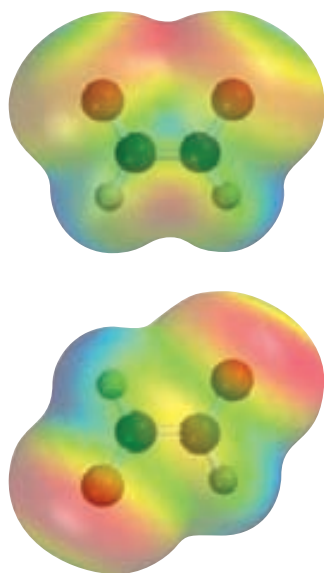



Figura 10.4 Momentos de enlace y los momentos dipolares resultantes en NH_3 y NF_3. Los mapas de potencial electrostático muestran las distribuciones de la densidad electrónica en estas moléculas.

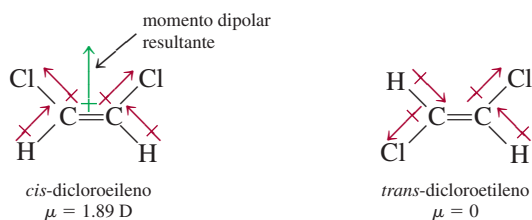
TABLA 10.3 Momentos dipolares de algunas moléculas

Molécula	Geometría	Momento dipolar
HF	Lineal	1.92
HCl	Lineal	1.08
HBr	Lineal	0.78
HI	Lineal	0.38
H_2O	Angular	1.87
H_2S	Angular	1.10
NH_3	Piramidal trigonal	1.46
SO_2	Angular	1.60

Ahora considere las moléculas de NH_3 y de NF_3 que se muestran en la figura 10.4. En ambos casos el átomo central de N tiene un par libre, cuya densidad de carga se aleja del átomo de nitrógeno. A partir de la figura 9.5 sabemos que el N es más electronegativo que el H, y que el F es más electronegativo que el N. Por esta razón, el desplazamiento de la densidad electrónica en el NH_3 es hacia el N, lo que contribuye a aumentar el momento dipolar, en tanto que los momentos de enlace de NF se alejan del átomo de N y juntos compensan la contribución del par libre hacia el momento dipolar. Por tanto, el momento dipolar resultante en el NH_3 es mayor que en el NF_3.

Los momentos dipolares se pueden utilizar para distinguir entre moléculas que tienen la misma fórmula pero estructuras diferentes. Por ejemplo, considere lo que sucede con las dos moléculas siguientes; ambas tienen la misma fórmula molecular ($C_2H_2Cl_2$) y el mismo número y tipo de enlaces, pero diferentes estructuras moleculares:

En el *cis*-dicloroetileno (parte superior), los momentos de enlace se refuerzan entre sí y la molécula es polar. Lo opuesto se observa para el *trans*-dicloroetileno y la molécula es no polar.

cis-dicloroeileno
μ = 1.89 D

trans-dicloroetileno
μ = 0

Debido a que el *cis*-dicloroetileno es una molécula polar y el *trans*-dicloroetileno no lo es, se pueden diferenciar fácilmente mediante la medición del momento dipolar. Además, como estudiaremos en el capítulo 11, la magnitud de las fuerzas intermoleculares está determinada parcialmente por el hecho de que las moléculas posean o no un momento dipolar. En la tabla 10.3 se muestran los momentos dipolares de algunas moléculas polares.

En el ejemplo 10.2 se muestra cómo predecir si una molécula posee un momento dipolar al conocer su geometría molecular.

EJEMPLO 10.2

Prediga si cada una de las siguientes moléculas tiene un momento dipolar: *a*) BrCl, *b*) BF_3 (plana trigonal), *c*) CH_2Cl_2 (tetraédrica).

Estrategia Recuerde que el momento dipolar de una molécula depende tanto de la diferencia de las electronegatividades de los elementos presentes como de su geometría. Una molécula puede tener enlaces polares (si los átomos enlazados tienen diferentes electronegatividades), pero puede no tener un momento dipolar si tiene una geometría altamente simétrica.

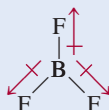
(*continúa*)

Solución *a*) Como el cloruro de bromo es diatómico, tiene una geometría lineal. El cloro es más electronegativo que el bromo (vea la figura 9.5), así que el BrCl es polar con el cloro en el extremo negativo.

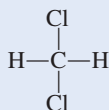
$$\overset{\longmapsto}{\text{Br—Cl}}$$

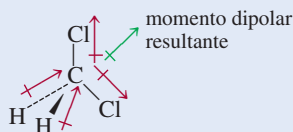
Por tanto, la molécula tiene un momento dipolar. De hecho, todas las moléculas diatómicas que contienen elementos diferentes poseen un momento dipolar.

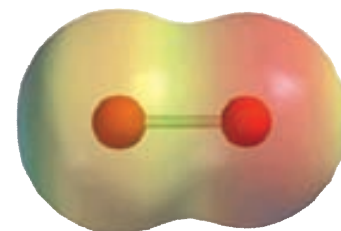
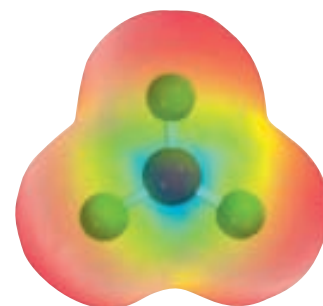
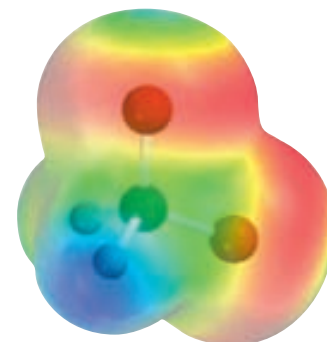
b) Debido a que el flúor es más electronegativo que el boro, cada enlace B—F en el BF_3 (trifluoruro de boro) es polar y los tres momentos de enlace son iguales. Sin embargo, la simetría de una forma trigonal plana significa que los tres momentos de enlace se cancelan entre sí.

[Diagrama: BF_3 trigonal plana con flechas de momento de enlace de B hacia cada F]

Una analogía sería empujar un objeto hacia las direcciones mostradas por los tres momentos de enlace. Si las fuerzas son iguales, el objeto no se moverá. En consecuencia, el BF_3 no tiene momento dipolar; es una molécula no polar.

c) La estructura de Lewis del CH_2Cl_2 (cloruro de metileno) es

[Estructura de Lewis: C central con Cl arriba, Cl abajo, H a la izquierda y H a la derecha]

Esta molécula es similar al CH_4 en que tiene una forma tetraédrica. Sin embargo, como no todos los enlaces son idénticos, hay tres diferentes ángulos de enlace: HCH, HCCl y ClCCl. Estos ángulos de enlace son cercanos, pero no iguales, a 109.5°. Debido a que el cloro es más electronegativo que el carbono, el cual a su vez es más electronegativo que el hidrógeno, los momentos de enlace no se cancelan y la molécula posee un momento dipolar:

[Diagrama: CH_2Cl_2 tetraédrico con momentos de enlace; etiqueta: "momento dipolar resultante"]

Por tanto, el CH_2Cl_2 es una molécula polar.

Ejercicio de práctica ¿La molécula $AlCl_3$ tiene un momento dipolar?

El mapa del potencial electrostático de BrCl muestra que la densidad electrónica se desplaza hacia el átomo de Cl.

El mapa del potencial electrostático muestra que la densidad electrónica está distribuida simétricamente en una molécula de BF_3.

Mapa del potencial electrostático del CH_2Cl_2. La densidad electrónica se desplaza hacia los átomos electronegativos de Cl.

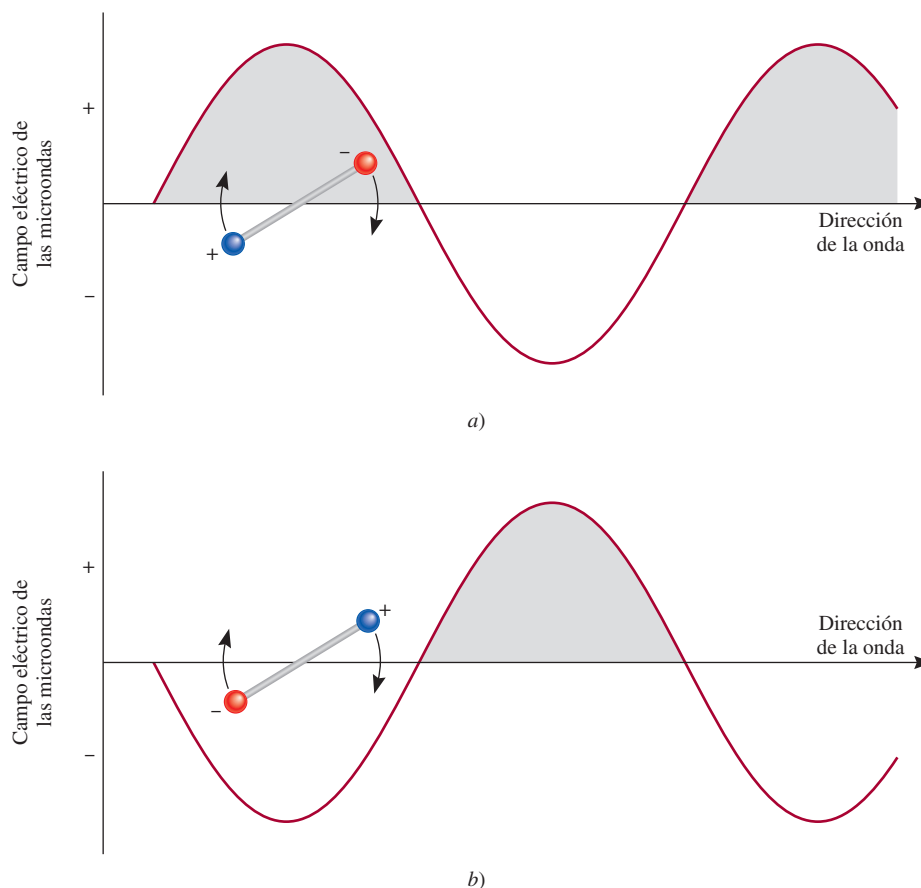
Problemas similares: 10.21, 10.22, 10.23.

Revisión de conceptos

El dióxido de carbono tiene una geometría lineal y es no polar. Sin embargo sabemos que la molécula ejecuta movimientos de inclinación y alargamiento que crean el momento dipolar. ¿Cómo conciliaría estas descripciones contradictorias acerca del CO_2?

Los hornos de microondas: el momento dipolar en acción

En los últimos 30 años el horno de microondas se ha vuelto un aparato indispensable. La tecnología de las microondas permite cocinar y descongelar alimentos con mucha mayor rapidez que con los hornos convencionales. ¿Cómo pueden las microondas calentar los alimentos tan rápidamente?

En el capítulo 7 estudiamos que las microondas son una forma de radiación electromagnética (vea la figura 7.3). Un magnetrón, inventado durante la Segunda Guerra Mundial cuando la tecnología radar se estaba desarrollando, genera las microondas. El magnetrón es un cilindro hueco encerrado en

Interacción entre el componente de campo eléctrico de las microondas y una molécula polar. *a*) El extremo negativo del dipolo sigue la propagación de la onda (la región positiva) y gira en dirección de las manecillas del reloj. *b*) Si después de que la molécula ha girado a una nueva posición, la radiación también se ha movido a su siguiente ciclo, el extremo positivo del dipolo se moverá a la región negativa de la onda mientras el extremo negativo es repelido. Por tanto, la molécula girará con mayor rapidez. No podría presentarse interacción alguna con moléculas no polares.

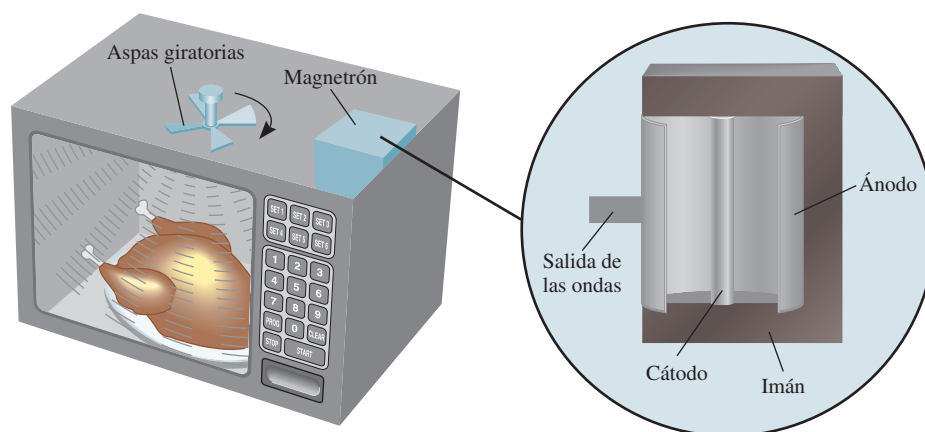
10.3 Teoría de enlace valencia

El modelo de RPECV, basado sobre todo en las estructuras de Lewis, proporciona un método relativamente sencillo y directo para predecir la geometría de las moléculas. Pero, como observamos antes, la teoría de Lewis del enlace químico no explica con claridad por qué existen los enlaces químicos. La idea de relacionar la formación de un enlace covalente con el apareamiento de electrones constituyó un paso en la dirección correcta, pero no avanzó lo suficiente.

un imán con forma de herradura. En el centro del cilindro se encuentra una barra que funciona como cátodo. Las paredes del cilindro actúan como un ánodo. Cuando se calienta, el cátodo emite electrones que viajan hacia el ánodo. El campo magnético obliga a los electrones a moverse en una trayectoria circular. Este movimiento de partículas cargadas genera microondas, las cuales se ajustan a una frecuencia de 2.45 GHz (2.45×10^9 Hz) para cocinar. Un "tubo de salida" dirige las microondas al compartimento para cocinar. Las aspas giratorias del ventilador distribuyen las microondas por todo el horno.

La acción de cocinar en un horno de microondas es resultado de la interacción entre el componente del campo eléctrico de la radiación con las moléculas polares, en su mayor parte agua, contenidas en los alimentos. Todas las moléculas rotan a temperatura ambiente. Si la frecuencia de la radiación y de la rotación molecular son iguales, la energía se puede transferir de las microondas a la molécula polar. Como resultado, la molécula rotará con mayor rapidez. Esto es lo que sucede en un gas. En estado condensado (por ejemplo en los alimentos), una molécula no puede rotar libremente. Sin embargo, sigue experimentando un torque (una fuerza que provoca la rotación) que tiende a alinear su momento dipolar con el campo de oscilación de la microonda. En consecuencia, hay una fricción entre las moléculas, que aparece como calor en los alimentos.

La razón de que el horno de microondas pueda cocinar alimentos tan rápidamente se debe a que las moléculas no polares no absorben la radiación, y por tanto ésta puede alcanzar diferentes partes de los alimentos al mismo tiempo (según la cantidad que agua presente, las microondas pueden penetrar los alimentos a una profundidad de varias pulgadas). En un horno convencional, el calor puede afectar el centro de los alimentos sólo por conducción (es decir, mediante la transferencia del calor desde las moléculas calientes del aire hacia las moléculas más frías del alimento, capa por capa), lo cual constituye un proceso muy lento.

Los siguientes puntos son relevantes para la operación de un horno de microondas. Los recipientes de plástico y los de vidrio Pyrex no contienen moléculas polares y por tanto no les afecta la radiación de las microondas (el poliestireno y ciertos plásticos no se pueden utilizar en los hornos de microondas debido a que se funden por el calor de los alimentos). Por otra parte, los metales reflejan las microondas, por tanto protegen a los alimentos, y posiblemente hacen que regrese la suficiente energía al emisor de microondas que sufre una sobrecarga. Debido a que las microondas pueden inducir una corriente en el metal, esta acción podría provocar que salten chispas entre el contenedor y el fondo o las paredes del horno. Por último, a pesar de que las moléculas de agua en el hielo están inmovilizadas en una posición y por tanto no pueden girar, es posible descongelar los alimentos en un horno de microondas. La razón es que, a temperatura ambiente, se forma rápidamente en la superficie de los alimentos congelados una pequeña capa de agua líquida y las moléculas móviles en esa capa pueden absorber la radiación para comenzar el proceso de descongelado.

Un horno de microondas. Las microondas que genera el magnetrón son desviadas hacia todos los puntos del horno mediante las aspas giratorias del ventilador.

Por ejemplo, la teoría de Lewis describe un enlace sencillo entre los átomos de H en el H_2 y entre los átomos de F en el F_2 esencialmente de la misma forma, en función de un apareamiento de dos electrones. Sin embargo, estas dos moléculas tienen energías de disociación de enlace así como longitudes de enlace muy diferentes (436.4 kJ/mol y 74 pm para el H_2 y 150.6 kJ/mol y 142 pm para el F_2). Éste y otros hechos no pueden explicarse por medio de la teoría de Lewis. Para una explicación más completa de la formación del enlace químico debemos

recurrir a la mecánica cuántica. De hecho, el estudio del enlace químico en la mecánica cuántica proporciona también un medio para comprender la geometría molecular.

Hasta la fecha se utilizan dos teorías mecánico-cuánticas para describir la formación del enlace covalente y la estructura electrónica de las moléculas. La *teoría de enlace valencia* (EV) supone que los electrones en una molécula ocupan orbitales atómicos de los átomos individuales. Esto permite tener en mente el esquema de los átomos individuales participando en la formación del enlace. La segunda teoría, denominada *teoría de orbitales moleculares* (OM), propone la formación de orbitales moleculares a partir de los orbitales atómicos. Ninguna teoría explica a la perfección todos los aspectos del enlace, pero cada una contribuye a la comprensión de muchas de las propiedades moleculares que se observan.

Empezaremos con el estudio de la teoría de enlace valencia considerando la formación de una molécula de H_2 a partir de dos átomos de H. La teoría de Lewis describe el enlace H—H en términos del apareamiento de los dos electrones de los átomos de H. Según la teoría de enlace valencia, el enlace covalente H—H se forma como consecuencia del *traslapo* de los dos orbitales 1*s* de los átomos de H. Traslapo significa que los dos orbitales comparten una región común en el espacio.

Recuerde que un objeto tiene energía potencial debido a su posición.

¿Qué sucede cuando dos átomos de H se aproximan entre sí para formar un enlace? Al inicio, cuando los dos átomos están alejados lo suficiente, no hay interacción. Se dice que la energía potencial de este sistema (es decir, de los dos átomos de H) es cero. Conforme los átomos se aproximan uno al otro, cada electrón es atraído por el núcleo del otro átomo; al mismo tiempo, los electrones se repelen entre sí, y también los dos núcleos. Mientras los átomos todavía están separados, la atracción es mayor que la repulsión, por lo que la energía potencial del sistema *disminuye* (es decir, se vuelve negativa) a medida que los átomos se acercan (figura 10.5). Esta tendencia continúa hasta que la energía potencial alcanza un valor mínimo. En este punto, cuando el sistema tiene la energía potencial mínima, es más estable. Esta condición corresponde al traslapo máximo de los orbitales 1*s* y a la formación de la molécula de H_2, que es estable. Si la longitud entre los núcleos disminuyera aún más, la energía potencial aumentaría rápidamente y por último sería positiva como resultado del aumento de las repulsiones electrón-electrón y núcleo-núcleo. De acuerdo con la ley de la conservación de la energía, la disminución de la energía potencial, como resultado de la formación de H_2, debe estar acompañada por una liberación de energía. Los experimentos han demostrado que, a medida que se forma una molécula de H_2 a partir de dos átomos de H, se libera calor. Lo contrario también es cierto. Para romper un enlace H—H se debe suministrar energía a la molécula. En la figura 10.6 se muestra otra manera de visualizar la formación de una molécula de H_2.

Figura 10.5 Cambio en la energía potencial de dos átomos de H con respecto de la longitud de separación. En el punto de energía potencial mínima, la molécula de H_2 se encuentra en su estado más estable y la longitud del enlace es de 74 pm. Las esferas representan los orbitales 1*s*.

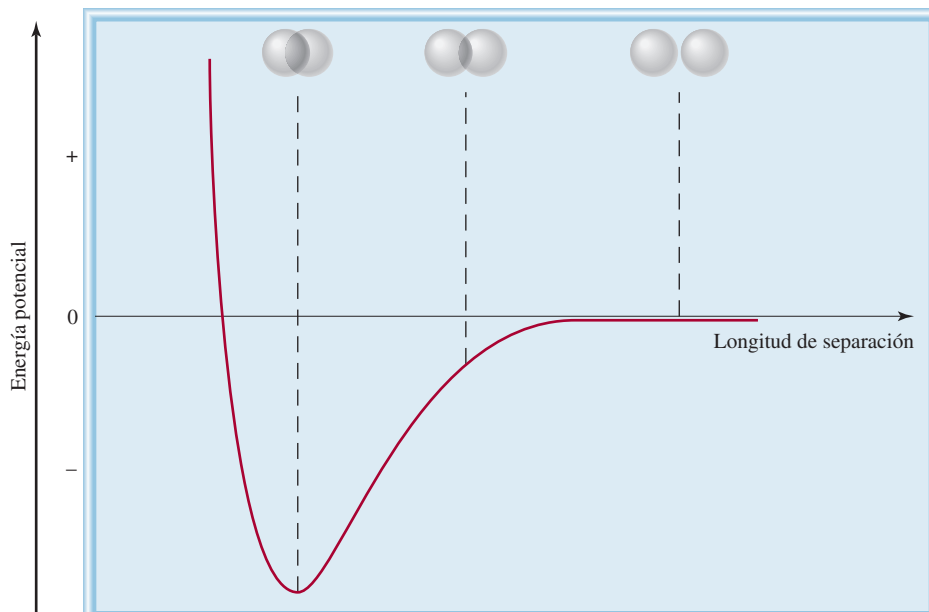
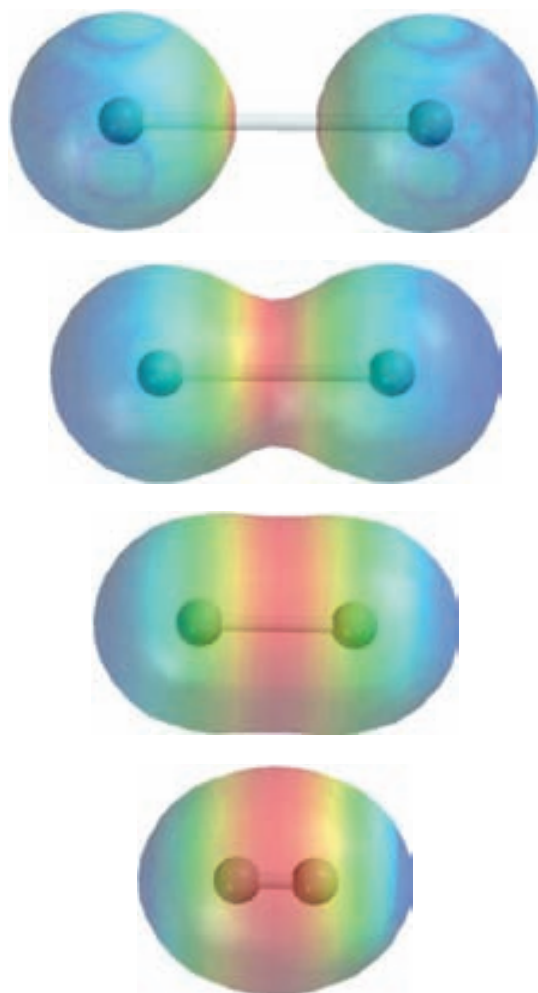



Figura 10.6 De arriba abajo: al aproximarse dos átomos de H entre sí, comienza la interacción de sus orbitales y cada electrón empieza a sentir la atracción del otro protón. La densidad electrónica se acumula de manera gradual en la región entre los dos núcleos (color rojo). Por último, se forma una molécula estable de H_2 cuando la longitud entre los núcleos es de 74 pm.

Así, la teoría de enlace valencia proporciona una visión más clara sobre la formación de los enlaces químicos que la teoría de Lewis. La teoría de enlace valencia establece que una molécula estable se forma a partir de la reacción entre los átomos cuando la energía potencial del sistema ha disminuido al mínimo; la teoría de Lewis ignora los cambios energéticos en la formación de los enlaces químicos.

El concepto del traslapo de orbitales atómicos se aplica de igual manera a otras moléculas diatómicas diferentes del H_2. Así, la molécula estable de F_2 se forma cuando los orbitales $2p$ (que contienen el electrón no apareado) de los dos átomos de F se traslapan para formar un enlace covalente. De manera semejante, la formación de la molécula de HF se explica a partir del traslapo del orbital $1s$ del H con el orbital $2p$ del F. En cada caso, la teoría de EV explica los cambios en la energía potencial a medida que cambia la longitud entre los átomos que reaccionan. Debido a que los orbitales implicados no siempre son del mismo tipo, puede verse por qué las energías de enlace y las longitudes de enlace son diferentes en H_2, F_2 y HF. Como se indicó antes, la teoría de Lewis analiza *todos* los enlaces covalentes de igual forma y no ofrece una explicación respecto de las diferencias entre los enlaces covalentes.

En la página 305 se muestra el diagrama orbital del átomo de F.

Revisión de conceptos

Compare la teoría de Lewis y la teoría de enlace valencia de los enlaces químicos.

10.4 Hibridación de orbitales atómicos

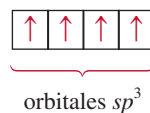
El concepto del traslapo de los orbitales atómicos también se aplica a moléculas poliatómicas. Sin embargo, un esquema satisfactorio del enlace también debe explicar la geometría molecular. Estudiaremos tres ejemplos de la explicación de EV para los enlaces en moléculas poliatómicas.

Hibridación sp^3

Considere la molécula de CH_4. Analizando sólo los electrones de valencia es posible representar el diagrama orbital del C como

Debido a que el átomo de carbono tiene dos electrones desapareados (uno en cada uno de los dos orbitales 2*p*) en su estado fundamental, podría formar sólo dos enlaces con el hidrógeno. A pesar de que sí se conoce la especie CH_2, es muy inestable. Para explicar los cuatro enlaces C—H del metano, podemos promover (es decir, excitar energéticamente) un electrón del orbital 2*s* al 2*p*:

Ahora hay cuatro electrones desapareados en el C, que pueden formar los cuatro enlaces C—H. Sin embargo, la geometría no es la correcta porque tres de los ángulos de enlace HCH serían de 90° (recuerde que los tres orbitales 2*p* en el carbono son perpendiculares entre sí) y se sabe que *todos* los ángulos HCH son de 109.5°.

Para explicar los enlaces del metano, la teoría EV utiliza el concepto hipotético de los ***orbitales híbridos***, que son *orbitales atómicos que se obtienen cuando dos o más orbitales no equivalentes del mismo átomo se combinan para prepararlos para la formación del enlace covalente.* ***Hibridación*** es el término que se utiliza para explicar la *mezcla de los orbitales atómicos en un átomo (por lo general el átomo central) para generar un conjunto de orbitales híbridos*. Para el carbono podemos generar cuatro orbitales híbridos equivalentes mezclando el orbital 2*s* con los tres orbitales 2*p*:

sp^3 se pronuncia "*s-p* tres".

Debido a que los nuevos orbitales se formaron a partir de un orbital *s* y tres orbitales *p*, reciben el nombre de orbitales híbridos sp^3. En la figura 10.7 se muestra la forma y la orientación de los orbitales sp^3. Estos cuatro orbitales híbridos están dirigidos hacia los cuatro vértices de un tetraedro regular. En la figura 10.8 se muestra la formación de los cuatro enlaces covalentes entre los orbitales híbridos sp^3 del carbono y los orbitales 1*s* del hidrógeno en el CH_4. Así, el CH_4 tiene forma tetraédrica y todos los ángulos HCH son de 109.5°. Observe que a pesar de que se requiere bastante energía para llevar a cabo la hibridación, se compensa por la energía que se libera con la formación de los enlaces C—H. (Recuerde que la formación de enlaces es un proceso exotérmico.)

La siguiente analogía es útil para comprender la hibridación. Suponga que tenemos un vaso con una disolución roja y tres vasos con una disolución azul y que el volumen de cada uno es de 50 mL. La disolución roja corresponde al orbital 2*s*, mientras que la disolución azul representa los tres orbitales 2*p*, y los cuatro volúmenes iguales simbolizan cuatro orbitales

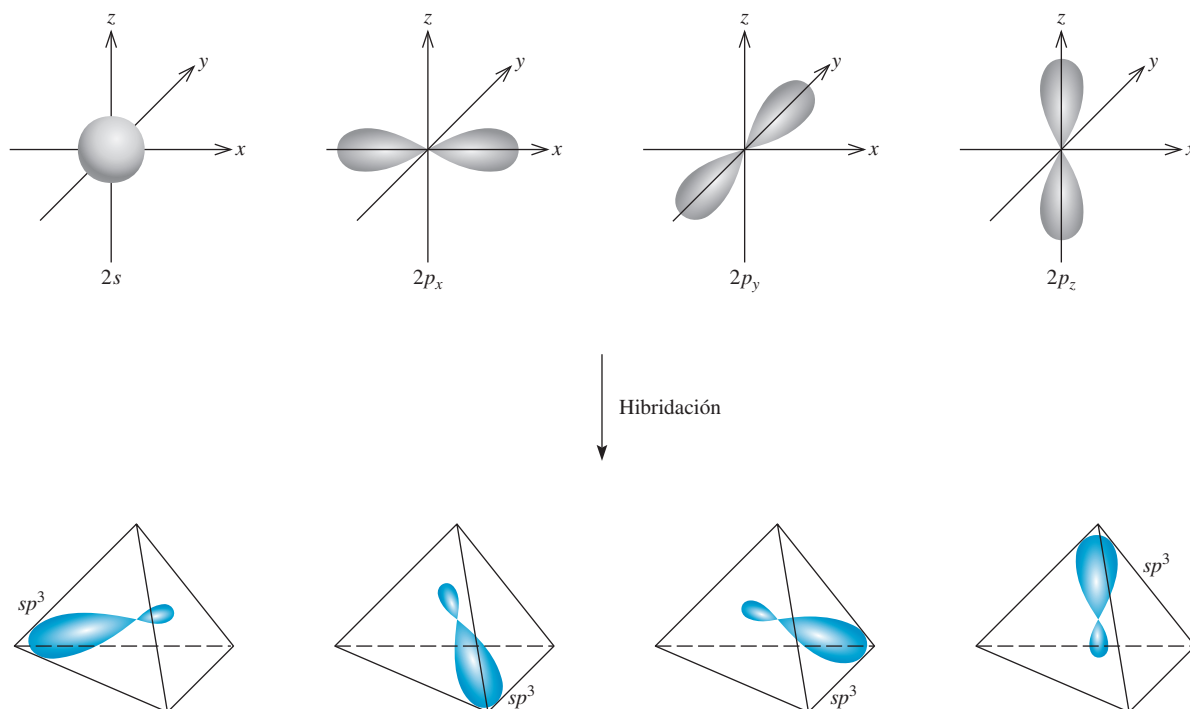



Figura 10.7 Formación de cuatro orbitales híbridos sp^3 a partir de un orbital 2*s* y tres orbitales 2*p*. Los orbitales sp^3 apuntan hacia los vértices de un tetraedro.

separados. Al mezclar las disoluciones se obtienen 200 mL de una disolución púrpura, que puede dividirse en cuatro porciones de 50 mL (es decir, el proceso de hibridación genera cuatro orbitales sp^3). Así como el color púrpura se forma a partir de los componentes rojo y azul de las disoluciones originales, los orbitales híbridos sp^3 poseen características de ambos orbitales, *s* y *p*.

El amoniaco (NH_3) es otro ejemplo de hibridación sp^3. En la tabla 10.1 se muestra que la distribución de los cuatro pares de electrones es tetraédrica, por lo que los enlaces en el NH_3 se explican suponiendo que el N, al igual que el C en el CH_4, presenta una hibridación sp^3. La configuración electrónica del N en su estado fundamental es $1s^22s^22p^3$, por lo que el diagrama orbital para el átomo de N con hibridación sp^3 es

orbitales sp^3

Figura 10.8 Formación de cuatro enlaces entre los orbitales híbridos sp^3 del carbono y los orbitales 1*s* de los hidrógenos, en el CH_4. Los lóbulos más pequeños no se muestran.

Tres de los cuatro orbitales híbridos forman los enlaces covalentes N—H, en tanto que el cuarto orbital híbrido contiene el par libre del nitrógeno (figura 10.9). La repulsión entre el par de electrones libres y los electrones de los orbitales enlazantes hace que disminuyan los ángulos de enlace HNH de 109.5° a 107.3°.

Es importante comprender la relación entre la hibridación y el modelo RPECV. Utilizamos la hibridación para describir el esquema de enlace una vez que se ha predicho la distribución de los pares de electrones utilizando el modelo RPECV. Si dicho modelo predice una distribución tetraédrica de los pares de electrones, suponemos que ocurrió una hibridación de un orbital *s* y tres orbitales *p* para formar cuatro orbitales híbridos sp^3. Los siguientes ejemplos muestran otros tipos de hibridación.

Figura 10.9 El átomo de N con hibridación sp^3 en el NH_3. Tres orbitales híbridos sp^3 forman enlaces con los átomos de H. El cuarto orbital está ocupado por el par libre del nitrógeno.

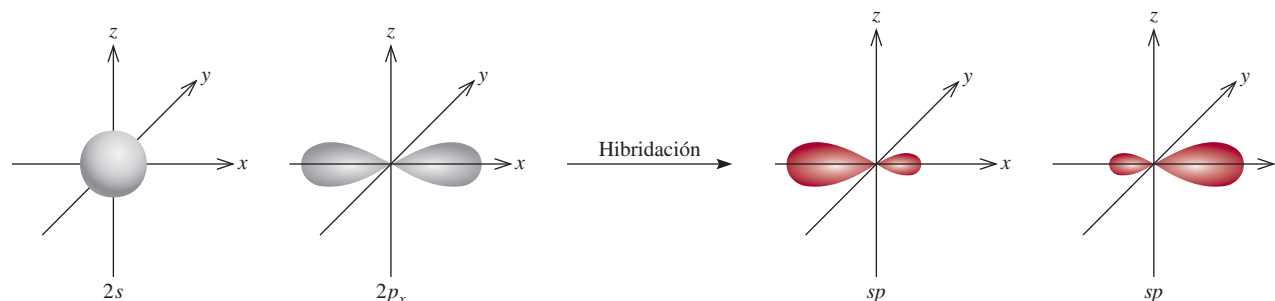
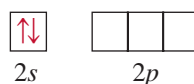



Figura 10.10 Formación de los orbitales híbridos *sp*.

Hibridación *sp*

El modelo RPECV predice que el cloruro de berilio ($BeCl_2$) es una molécula lineal. El diagrama orbital para los electrones de valencia del Be es

Sabemos que el Be en estado fundamental no forma enlaces covalentes con el Cl porque sus electrones están apareados en el orbital 2*s*. Así que recurrimos a la hibridación para explicar el comportamiento de los enlaces del Be. Primero promovemos un electrón del orbital 2*s* a un orbital 2*p*, de lo que resulta

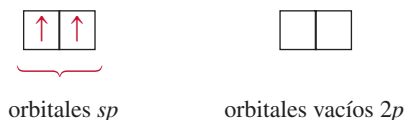
Ahora el Be tiene dos orbitales disponibles para el enlace, el 2*s* y el 2*p*. Sin embargo, si dos átomos de Cl se combinan con el Be en este estado excitado, un átomo de Cl compartiría un electrón 2*s*; en tanto que el otro Cl compartiría un electrón 2*p*, formándose dos enlaces BeCl no equivalentes. Este esquema contradice las evidencias experimentales. En la molécula real de $BeCl_2$, los dos enlaces BeCl son idénticos en todos los aspectos. Así, los orbitales 2*s* y 2*p* se deben mezclar, o llevar a cabo una hibridación, para formar dos orbitales híbridos *sp* equivalentes:

En la figura 10.10 se observan la forma y orientación de los orbitales *sp*. Estos dos orbitales híbridos se encuentran en la misma línea, el eje *x*, por lo que el ángulo entre ellos es de 180°. Cada uno de los enlaces BeCl está formado por el traslapo de un orbital híbrido *sp* del Be a un orbital 3*p* del Cl, y la molécula de $BeCl_2$ resultante tiene una geometría lineal (figura 10.11).

Figura 10.11 La geometría lineal del $BeCl_2$ se puede explicar suponiendo que el Be tiene hibridación *sp*. Los dos orbitales híbridos *sp* se traslapan con los orbitales 3*p* de los dos cloros para formar dos enlaces covalentes.

Hibridación sp^2

A continuación analizaremos la molécula de BF_3 (trifluoruro de boro). Sabemos, con base en el modelo RPECV, que tiene una geometría plana. Al considerar sólo los electrones de valencia, el diagrama orbital del B es

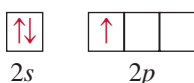
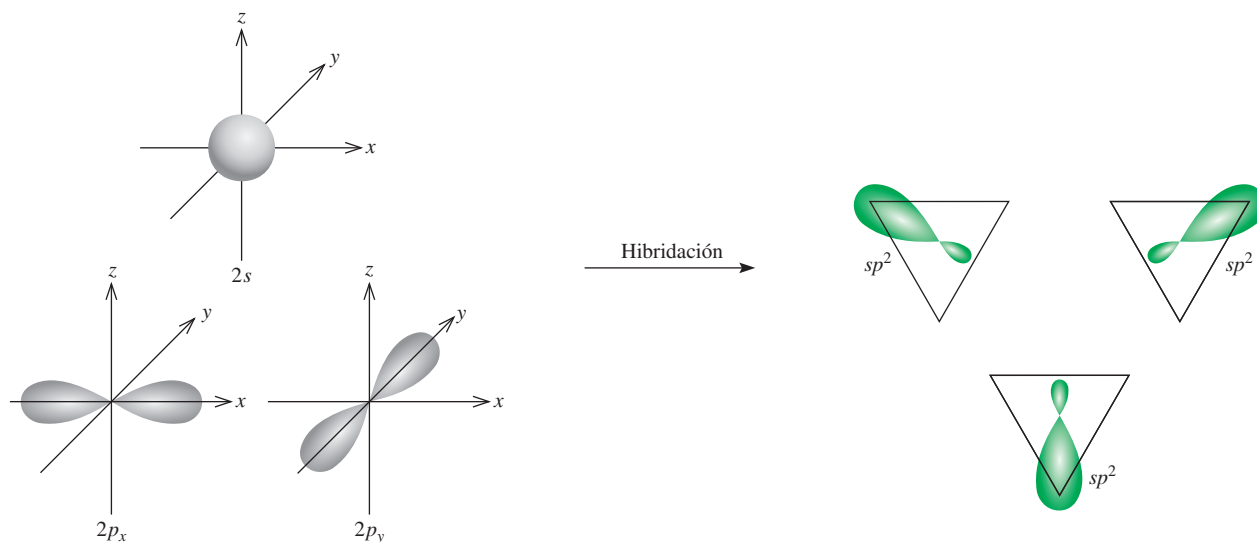
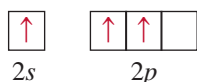
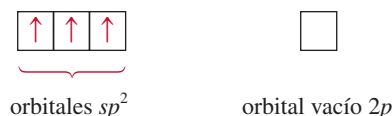



Figura 10.12 Formación de orbitales híbridos sp^2.

Primero promovemos un electrón 2*s* a un orbital vacío 2*p*:

Mezclando el orbital 2*s* con los dos orbitales 2*p* se generan tres orbitales híbridos sp^2:

sp^2 se pronuncia "*s*-*p* dos".

Estos tres orbitales sp^2 están en un plano, y el ángulo entre cualquier par de ellos es de 120° (figura 10.12). Cada uno de los enlaces BF se forma a partir del traslapo entre un orbital híbrido sp^2 del boro y un orbital 2*p* del flúor (figura 10.13). La molécula de BF_3 es plana, con todos los ángulos FBF iguales a 120°. Este resultado concuerda con los datos experimentales y también con las predicciones del modelo de RPECV.

Es probable que haya observado una relación interesante entre la hibridación y la regla del octeto. Independientemente del tipo de hibridación, un átomo que empieza con un orbital *s* y tres orbitales *p* poseerá cuatro orbitales, suficientes para acomodar un total de ocho electrones en un compuesto. Para los elementos del segundo periodo de la tabla periódica, ocho es el número máximo de electrones que puede acomodar cualquiera de ellos en la capa de valencia. Ésta es la razón por la que los elementos del segundo periodo por lo general obedecen la regla del octeto.

La situación es diferente para un átomo de un elemento del tercer periodo. Si sólo utilizamos los orbitales 3*s* y 3*p* del átomo para formar orbitales híbridos en una molécula, se cumple la regla del octeto. Sin embargo, en algunas moléculas el mismo átomo puede utilizar uno o más de los orbitales 3*d* además de los orbitales 3*s* y 3*p* para formar orbitales híbridos. En estos casos no se cumple la regla del octeto. Más adelante analizaremos ejemplos específicos de la participación de los orbitales 3*d* en la hibridación.

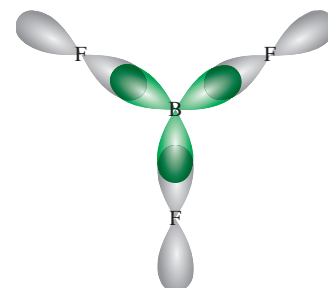



Figura 10.13 Los orbitales híbridos sp^2 del boro se traslapan con los orbitales 2*p* del flúor. La molécula de BF_3 es plana y todos los ángulos del FBF son de 120°.

Para resumir el estudio sobre la hibridación, tenemos que:

- El concepto de hibridación no se aplica a átomos aislados. Es un modelo teórico que se utiliza sólo para explicar el enlace covalente.
- La hibridación es la mezcla de por lo menos dos orbitales atómicos no equivalentes, por ejemplo orbitales *s* y *p*. Como consecuencia, un orbital híbrido no es un orbital atómico puro. Los orbitales híbridos y los orbitales atómicos puros tienen formas muy diferentes.
- El número de orbitales híbridos generados es igual al número de orbitales atómicos puros que participan en el proceso de hibridación.
- La hibridación requiere energía; sin embargo, el sistema recupera de sobra esta energía durante la formación del enlace.
- Los enlaces covalentes en las moléculas y en los iones poliatómicos se forman a partir del traslapo de orbitales híbridos, o de orbitales híbridos con orbitales puros. Como consecuencia, el esquema de hibridación en el enlace está aún dentro del contexto de la teoría de enlace valencia; suponemos que los electrones de una molécula ocupan orbitales híbridos de los átomos individuales.

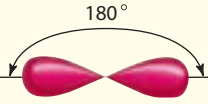
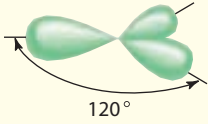
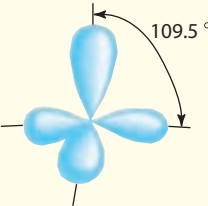
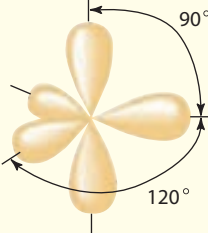
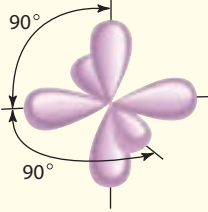
En la tabla 10.4 se presenta un resumen de las hibridaciones sp, sp^2 y sp^3 (así como otros tipos de hibridación que estudiaremos más adelante).

Procedimiento para la hibridación de orbitales atómicos

Antes de analizar la hibridación de los orbitales *d*, especificaremos lo que es necesario saber para aplicar la hibridación al enlace en las moléculas poliatómicas en general. En esencia, la hibridación amplía la teoría de Lewis y el modelo de RPECV. Para asignar una hibridación conveniente al átomo central de una molécula debemos tener cierta idea sobre la geometría de la molécula. Los pasos son los siguientes:

1. Se dibuja la estructura de Lewis de la molécula.
2. Se predice la distribución global de los pares de electrones (tanto los pares enlazantes como los pares libres) utilizando el modelo RPECV (vea la tabla 10.1).
3. Se deduce la hibridación del átomo central relacionando la distribución de los pares de electrones con la distribución de los orbitales híbridos que se indica en la tabla 10.4.

El ejemplo 10.3 muestra este procedimiento.

EJEMPLO 10.3

Determine el estado de hibridación del átomo central (subrayado) en cada una de las siguientes moléculas: *a*) $\underline{Be}H_2$, *b*) $\underline{Al}I_3$ y *c*) $\underline{P}F_3$. Describa el proceso de hibridación y determine la geometría molecular en cada caso.

Estrategia Los pasos para determinar la hibridación del átomo central en una molécula son:

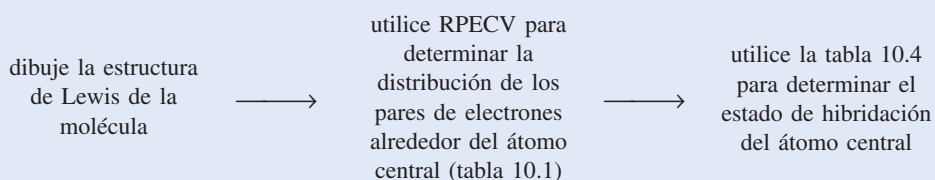
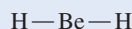
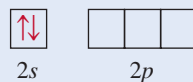
dibuje la estructura de Lewis de la molécula ⟶ utilice RPECV para determinar la distribución de los pares de electrones alrededor del átomo central (tabla 10.1) ⟶ utilice la tabla 10.4 para determinar el estado de hibridación del átomo central

(*continúa*)

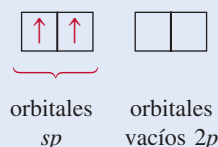
TABLA 10.4 Orbitales híbridos importantes y su forma

Orbitales atómicos puros del átomo central	Hibridación del átomo central	Número de orbitales híbridos	Forma de los orbitales híbridos	Ejemplos
s, p	*sp*	2	180° Lineal	$BeCl_2$
s, p, p	sp^2	3	120° Plana trigonal	BF_3
s, p, p, p	sp^3	4	109.5° Tetraédrica	CH_4, NH_4^+
s, p, p, p, d	sp^3d	5	90° 120° Bipiramidal trigonal	PCl_5
s, p, p, p, d, d	sp^3d^2	6	90° 90° Octaédrica	SF_6

BeH_2

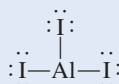
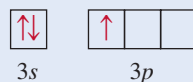
Solución *a*) La configuración electrónica para el estado fundamental del Be es $1s^22s^2$ y el átomo de Be tiene dos electrones de valencia. La estructura de Lewis del BeH_2 es

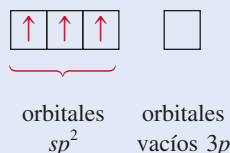
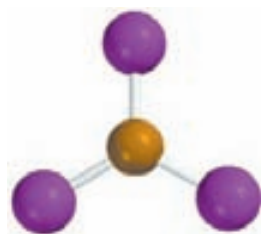
H—Be—H

Hay dos pares enlazantes alrededor de Be; por tanto, la distribución de los pares de electrones es lineal. Llegamos a la conclusión de que el Be utiliza orbitales híbridos *sp* al enlazarse con el H, debido a que los orbitales *sp* tienen una distribución lineal (vea la tabla 10.4). El proceso de hibridación se puede concebir como sigue: en primer lugar, dibujamos un diagrama orbital para el estado fundamental del Be:

Al promover un electrón 2*s* al orbital 2*p*, obtenemos el estado excitado:

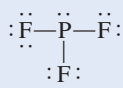
Entonces, los orbitales 2*s* y 2*p* se mezclan para formar dos orbitales híbridos:

Los dos enlaces Be—H se forman mediante el traslapo de los orbitales *sp* del Be con los orbitales 1*s* de los átomos de H. Por tanto, el BeH_2 es una molécula lineal.

b) La configuración electrónica para el estado fundamental del Al es $[Ne]3s^23p^1$. Por tanto, el átomo de Al tiene tres electrones de valencia. La estructura de Lewis para el AlI_3 es:

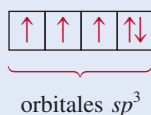
$$\begin{array}{c} :\ddot{I}: \\ | \\ :\ddot{\underset{..}{I}}—Al—\ddot{\underset{..}{I}}: \end{array}$$

AlI_2

Hay tres pares de electrones alrededor de Al; por tanto, la distribución de los pares de electrones es plana trigonal. Podemos concluir que el Al utiliza orbitales híbridos sp^2 en los enlaces con el I debido a que los orbitales sp^2 tienen una disposición trigonal plana (vea la tabla 10.4). El diagrama orbital para el estado fundamental del átomo de Al es

Al promover un electrón 3*s* al orbital 3*p* obtenemos el siguiente estado excitado:

Entonces, los orbitales 3*s* y 3*p* se mezclan para formar tres orbitales híbridos sp^2

(*continúa*)

Los orbitales híbridos sp^2 se traslapan con los orbitales $5p$ del I para formar tres enlaces covalentes Al—I. Predecimos que la molécula de AlI_3 es trigonal plana y que todos los ángulos IAlI son de 120°.

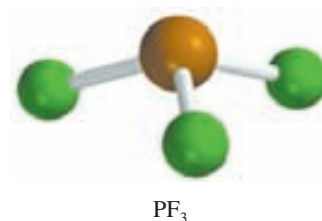
c) La configuración electrónica para el estado fundamental del P es $[Ne]3s^23p^3$. Por tanto, el átomo de P tiene cinco electrones de valencia. La estructura de Lewis del PF_3 es

PF_3

Hay cuatro pares de electrones alrededor del P; por tanto, la distribución de los pares de electrones es tetraédrica. Concluimos que el P utiliza orbitales híbridos sp^3 en sus enlaces con el F, debido a que los orbitales sp^3 tienen una distribución tetraédrica (vea la tabla 10.4). Se puede deducir que el proceso de hibridación tiene lugar como sigue: el diagrama orbital del átomo de P en el estado fundamental es

Al mezclar los orbitales 3*s* y 3*p*, obtenemos 4 orbitales híbridos sp^3.

orbitales sp^3

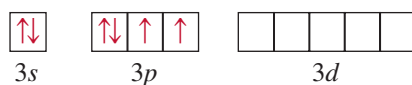
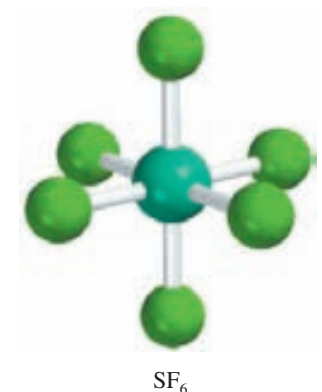
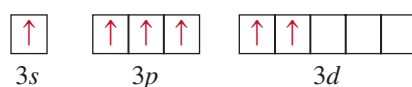
Como en el caso del NH_3, uno de los orbitales híbridos sp^3 se utiliza para acomodar el par libre en el P. Los otros tres orbitales híbridos sp^3 forman enlaces covalentes P—F con los orbitales 2*p* del F. Podemos decir que la geometría de la molécula será piramidal trigonal; el ángulo FPF debe ser un poco menor de 109.5°.

Problemas similares: 10.31, 10.33.

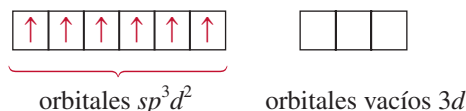
Ejercicio de práctica Determine el estado de hibridación de los átomos subrayados en los siguientes compuestos: *a*) <u>Si</u>Br_4 y *b*) <u>B</u>Cl_3.

Hibridación de orbitales *s, p* y *d*

Hemos visto que la hibridación explica claramente los enlaces que implican orbitales *s* y *p*. Sin embargo, para los elementos del tercer periodo en adelante no siempre es posible explicar la geometría molecular suponiendo sólo la hibridación de los orbitales *s* y *p*. Para comprender la formación de moléculas con geometría bipiramidal trigonal y octaédrica, por ejemplo, debemos incluir los orbitales *d* en el concepto de hibridación.

Considere la molécula de SF_6 como ejemplo. En la sección 10.1 vimos que esta molécula tiene una geometría octaédrica, que es también la distribución de los seis pares de electrones. En la tabla 10.4 se muestra que el átomo de S, en el SF_6, tiene una hibridación sp^3d^2. La configuración electrónica del S en el estado fundamental es $[Ne]3s^23p^4$. Al enfocarnos sólo en los electrones de valencia, tenemos el diagrama orbital siguiente:

SF_6

Debido a que la energía del subnivel 3*d* es muy cercana a la energía de los subniveles 3*s* y 3*p*, podemos promover electrones de 3*s* y de 3*p* a dos de los orbitales 3*d*:

sp^3d^2 se pronuncia "*sp* tres *d* dos".

Al mezclar el orbital 3*s*, tres orbitales 3*p* y dos orbitales 3*d*, se generan seis orbitales híbridos sp^3d^2:

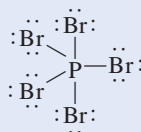
↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ (orbitales sp^3d^2) — orbitales vacíos 3*d*

Los seis enlaces S—F se forman a partir del traslapo de los orbitales híbridos del átomo de S con los orbitales 2*p* de los átomos de F. Debido a que hay 12 electrones alrededor del átomo de S, se viola la regla del octeto. La utilización de los orbitales *d*, además de los orbitales *s* y *p* para formar un octeto expandido (vea la sección 9.9) es un ejemplo de *expansión de la capa de valencia*. Los elementos del segundo periodo, a diferencia de los del tercer periodo, no tienen niveles de energía 2*d*, por lo que nunca pueden expandir su capa de valencia. (Recuerde que cuando $n = 2$, $l = 0$ y 1, por lo que sólo se tienen orbitales 2*s* y 2*p*.) Como consecuencia, los elementos del segundo periodo nunca podrán estar rodeados por más de ocho electrones en ninguno de sus compuestos.

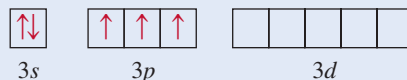
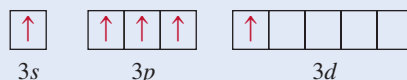
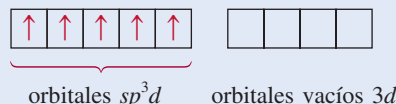
En el ejemplo 10.4 se muestra la expansión de la capa de valencia de un elemento del tercer periodo.

EJEMPLO 10.4

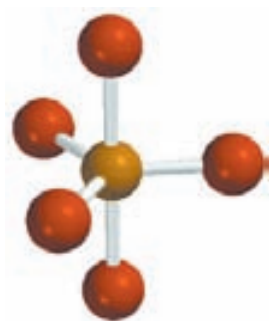
Describa el estado de hibridación del fósforo en el pentabromuro de fósforo (PBr_5).

Estrategia Se sigue el mismo procedimiento mostrado en el ejemplo 10.3.

Solución La configuración electrónica para el estado fundamental del P es $[Ne]3s^23p^3$. Por tanto, el átomo de P tiene cinco electrones de valencia. La estructura de Lewis del PBr_5 es

PBr_5

Hay cinco pares de electrones alrededor del P; por tanto, la distribución de los pares de electrones es bipiramidal trigonal. Podemos concluir que el P utiliza orbitales híbridos sp^3d en sus enlaces con el Br, debido a que los orbitales híbridos sp^3d tienen una distribución bipiramidal trigonal (vea la tabla 10.4). El proceso de hibridación se puede concebir como sigue: el diagrama orbital del átomo de P en estado fundamental es

Al promover un electrón 3*s* al orbital 3*d* se obtiene el siguiente estado excitado:

Al mezclar un orbital 3*s*, tres orbitales 3*p* y uno 3*d* se generan cinco orbitales híbridos sp^3d:

Estos orbitales híbridos se traslapan con los orbitales 4*p* del Br para formar cinco enlaces covalentes P—Br. Como no hay pares libres en el átomo de P, la geometría del PBr_5 es bipiramidal trigonal.

Problema similar: 10.40.

Ejercicio de práctica Describa el estado de hibridación del Se en el SeF_6.

Revisión de conceptos

¿Cuál es la hibridación de Xe en XeF_4? (Vea el ejemplo 9.12 en la página 394.)

Figura 10.14 La hibridación sp^2 de un átomo de carbono. El orbital 2*s* se mezcla sólo con dos orbitales 2*p* para formar tres orbitales híbridos sp^2 equivalentes. Este proceso deja un electrón en el orbital sin hibridación, el orbital $2p_z$.

10.5 Hibridación en moléculas que contienen enlaces dobles y triples

El concepto de hibridación también es útil para moléculas con enlaces dobles y triples. Considere como ejemplo la molécula de etileno, C_2H_4. En el ejemplo 10.1 vimos que el C_2H_4 contiene un enlace doble carbono-carbono y que tiene una geometría plana. Es posible comprender tanto la geometría como el enlace si consideramos que cada átomo de carbono tiene una hibridación sp^2. En la figura 10.14 se muestran los diagramas orbitales de este proceso de hibridación. Suponemos que sólo los orbitales $2p_x$ y $2p_y$ se combinan con el orbital 2*s*, y que el orbital $2p_z$ permanece sin cambio. En la figura 10.15 se muestra que el orbital $2p_z$ es perpendicular al plano de los orbitales híbridos. Ahora bien, ¿cómo explicar el enlace entre los átomos de carbono? Como se muestra en la figura 10.16*a*), cada átomo de carbono utiliza tres orbitales híbridos sp^2 para formar los dos enlaces con los orbitales 1*s* de los hidrógenos y un enlace con el orbital híbrido sp^2 del átomo de C adyacente. Además, los dos orbitales $2p_z$ de los dos átomos de C que no participaron en la hibridación forman otro enlace, por traslapo lateral [figura 10.16*b*)].

Existe una diferencia entre los dos tipos de enlaces covalentes en el C_2H_4. Los tres enlaces formados por cada átomo de C en la figura 10.16*a*) son ***enlaces sigma*** (***enlaces*** σ), es decir, *enlaces covalentes formados a partir del traslapo de orbitales extremo con extremo; la densidad electrónica está concentrada entre los núcleos de los átomos enlazados*. El segundo tipo se llama ***enlace pi*** (***enlace*** π), que se define como *un enlace covalente formado a partir del traslapo lateral de los orbitales; la densidad electrónica se concentra por arriba y por debajo del plano que forman los núcleos de los átomos enlazados*. Los dos átomos de C forman un enlace pi, como se muestra en la figura 10.16*b*). Como consecuencia de la formación de este enlace pi, la molécula de etileno tiene una geometría plana. En la figura 10.16*c*) se muestra la orientación de los enlaces sigma y pi. La figura 10.17 representa otra manera de visualizar la molécula plana de C_2H_4, así como la formación del enlace pi. A pesar de que generalmente se representa un enlace doble carbono-carbono como C═C (como en una estructura de Lewis), es importante recordar que los dos enlaces son de tipos diferentes: uno es un enlace sigma y el otro un enlace pi. De hecho, las entalpías de enlace de los enlaces pi y sigma carbono-carbono son de aproximadamente 270 kJ/mol y 350 kJ/mol, respectivamente.

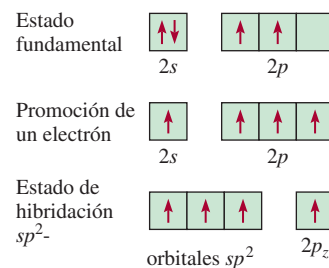
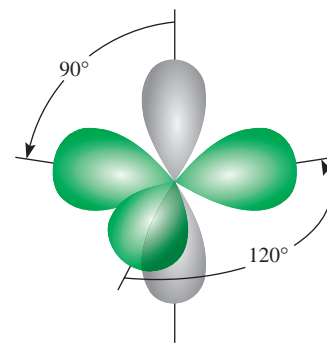



Figura 10.15 En la molécula de C_2H_4 cada átomo de carbono tiene tres orbitales híbridos sp^2 (verde) y un orbital sin hibridar $2p_z$ (gris), el cual es perpendicular al plano de los orbitales híbridos.

Figura 10.16 Enlaces en el etileno, C_2H_4. *a*) Vista superior de los enlaces sigma entre los átomos de carbono y entre los átomos de carbono e hidrógeno. Todos los átomos se encuentran en el mismo plano, lo que hace que el C_2H_4 sea una molécula plana. *b*) Vista lateral que muestra cómo los dos orbitales $2p_z$ de los dos átomos de carbono se traslapan produciendo un enlace pi. Las líneas continuas, con rayas y en forma de cuña muestran las direcciones de los enlaces sigma. *c*) Las interacciones en *a*) y *b*) llevan a la formación de los enlaces sigma y del enlace pi en el etileno. Observe que el enlace pi se encuentra por encima y por debajo del plano de la molécula.

Figura 10.17 *a*) Otra vista de la formación del enlace pi en la molécula de C_2H_4. Observe que los seis átomos están en el mismo plano. El traslapo de los orbitales $2p_z$ es el que ocasiona que la molécula adopte una estructura plana. *b*) Mapa del potencial electrostático del C_2H_4.

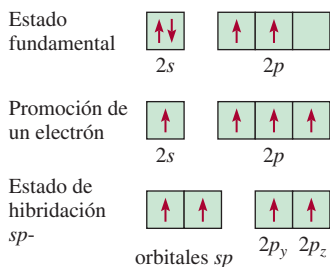
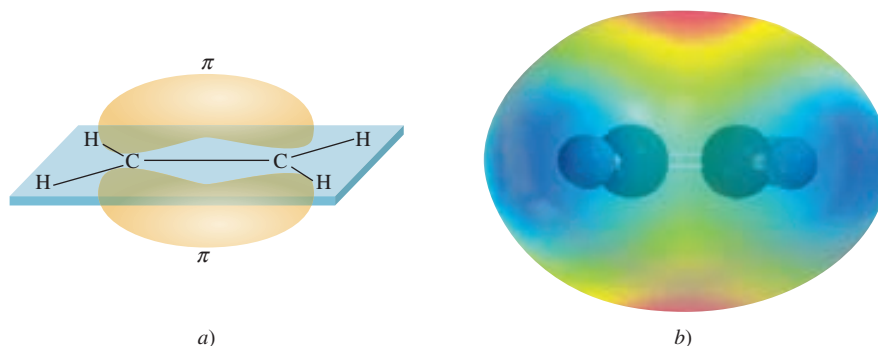



Figura 10.18 La hibridación *sp* de un átomo de carbono. El orbital 2*s* está mezclado sólo con un orbital 2*p* para formar dos orbitales híbridos *sp*. Este proceso deja a un electrón en cada uno de los dos orbitales 2*p* sin hibridación, es decir, los orbitales $2p_y$ y $2p_z$.

La molécula de acetileno (C_2H_2) contiene un enlace triple carbono-carbono. Debido a que la molécula es lineal, podemos explicar esta geometría y los enlaces suponiendo que cada átomo de carbono tiene hibridación *sp*, por la mezcla del orbital 2*s* con el orbital $2p_x$ (figura 10.18). Como se muestra en la figura 10.19, los dos orbitales híbridos *sp* de cada átomo de carbono forman un enlace sigma con el orbital 1*s* de un hidrógeno y otro enlace sigma con el otro átomo de C. Además, se forman dos enlaces pi por el traslapo lateral de los orbitales $2p_y$ y $2p_z$ que no participaron en la hibridación. Así, el enlace C≡C está formado por un enlace sigma y dos enlaces pi.

La siguiente regla ayuda a predecir la hibridación en moléculas que contienen enlaces múltiples: si el átomo central forma un enlace doble, tiene hibridación sp^2; si forma dos enlaces dobles o un enlace triple, tendrá hibridación *sp*. Observe que esta regla sólo se aplica a átomos de elementos del segundo periodo. Los átomos de elementos del tercer periodo en adelante que forman enlaces múltiples presentan un esquema más complicado que no se analizará aquí.

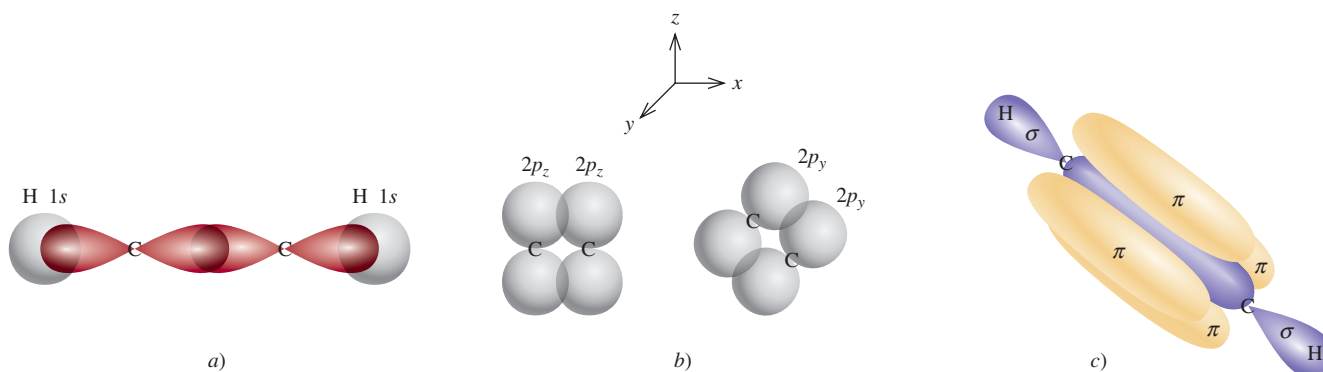
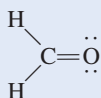



Figura 10.19 Enlaces en el acetileno, C_2H_2. *a*) Vista superior que muestra el traslapo del orbital *sp* con el orbital 1*s* entre los átomos de C y H. Todos los átomos se encuentran a lo largo de una línea recta; por tanto, el acetileno es una molécula lineal. *b*) Vista lateral que muestra el traslapo de los dos orbitales $2p_y$ y de los dos orbitales $2p_z$ de los dos átomos de carbono, lo cual lleva a la formación de dos enlaces pi. *c*) Formación de los enlaces sigma y pi como resultado de las interacciones en *a*) y *b*). *d*) Mapa de potencial electrostático del C_2H_2.

EJEMPLO 10.5

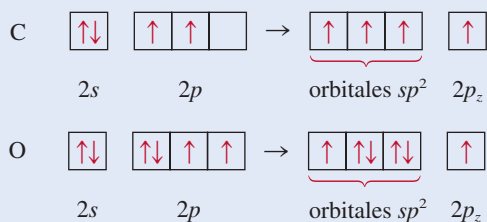
Describa los enlaces en la molécula de formaldehído cuya estructura de Lewis es

```
H
  \     ..
   C=O
  /     ..
H
```

CH_2O

Suponga que el átomo de O tiene hibridación sp^2.

Estrategia Siga el procedimiento mostrado en el ejemplo 10.3.

Solución Hay tres pares de electrones alrededor del átomo de C; por tanto, la distribución de los pares de electrones es trigonal plana. (Recuerde que en el modelo RPECV el enlace doble se trata como un enlace sencillo.) Concluimos que el C utiliza orbitales híbridos sp^2 para los enlaces, debido a que los orbitales híbridos sp^2 tienen una distribución trigonal plana (vea la tabla 10.4). Podemos concebir el proceso de hibridación para C y O como sigue:

	$2s$	$2p$		orbitales sp^2	$2p_z$
C	↑↓	↑ ↑ _	→	↑ ↑ ↑	↑
O	↑↓	↑↓ ↑ ↑	→	↑ ↑↓ ↑↓	↑

El carbono tiene un electrón en cada uno de sus tres orbitales sp^2, los cuales se utilizan para formar enlaces sigma con los átomos de H y el átomo de O. También hay un electrón en el orbital $2p_z$, el cual forma un enlace pi con el oxígeno. El oxígeno tiene dos electrones en dos de sus orbitales híbridos sp^2. Éstos son los pares libres del oxígeno. Su tercer orbital híbrido sp^2, con un electrón, se utiliza para formar un enlace sigma con el carbono. El orbital $2p_z$ (con un electrón) se traslapa con el orbital $2p_z$ del C para formar un enlace pi (figura 10.20).

Problemas similares: 10.36, 10.37, 10.39.

Ejercicio de práctica Describa los enlaces en la molécula de cianuro de hidrógeno, HCN. Suponga que el N tiene *hibridación sp*.

Revisión de conceptos

¿Cuál de los siguientes pares de orbitales atómicos en los núcleos adyacentes pueden traslaparse para formar un enlace sigma?, ¿y un enlace pi? ¿Cuál no puede traslaparse (no enlazarse)? Considere que el eje x es el eje internuclear. *a*) $1s$ y $2s$, *b*) $1s$ y $2p_x$, *c*) $2p_y$ y $2p_y$, *d*) $3p_y$ y $3p_z$, *e*) $2p_x$ y $3p_x$.

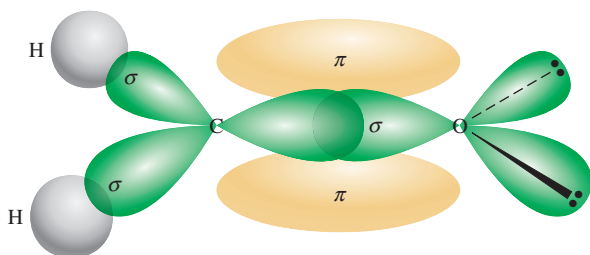



Figura 10.20 Enlaces en la molécula de formaldehído. Se forma un enlace sigma mediante el traslapo de un orbital híbrido sp^2 del carbono y de un orbital híbrido sp^2 del oxígeno; se forma un enlace pi a partir del traslapo de los orbitales $2p_z$ de los átomos de carbono y oxígeno. Los dos pares libres del oxígeno se colocan en los otros dos orbitales sp^2 del oxígeno.

10.6 Teoría de orbitales moleculares

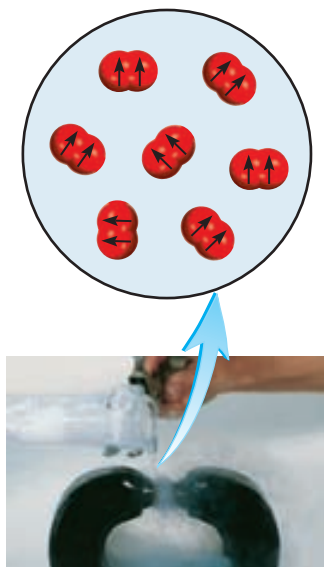



Figura 10.21 El oxígeno líquido queda atrapado entre los polos de un imán, debido a que las moléculas de O_2 son paramagnéticas, con dos espines paralelos.

La teoría de enlace valencia es una de las dos propuestas de la mecánica cuántica para explicar los enlaces en las moléculas. Explica, al menos cualitativamente, la estabilidad del enlace covalente en términos del traslapo de orbitales atómicos. Utilizando el concepto de hibridación, la teoría de enlace valencia puede explicar la geometría molecular predicha por el modelo RPECV. Sin embargo, la suposición de que los electrones en una molécula ocupan orbitales atómicos de los átomos individuales, es sólo una aproximación, ya que cada electrón enlazante en una molécula debe estar en un orbital característico de la molécula como un todo.

En algunos casos la teoría de enlace valencia no explica satisfactoriamente algunas de las propiedades observadas de las moléculas. Considere la molécula del oxígeno, cuya estructura de Lewis es

$$\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}=\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}$$

De acuerdo con esta descripción, todos los electrones en el O_2 están apareados y la molécula debería ser diamagnética. Los experimentos han demostrado que la molécula de oxígeno es paramagnética, con dos electrones desapareados (figura 10.21). Este hallazgo sugiere una deficiencia fundamental en la teoría de enlace valencia, lo que justifica la búsqueda de una propuesta alternativa que explique las propiedades del O_2 y de otras moléculas que no justifica la teoría de enlace valencia.

En ocasiones, el magnetismo, así como otras propiedades de las moléculas, se explican mejor mediante otra propuesta de la mecánica cuántica llamada *teoría de orbitales moleculares (OM)*. La teoría de orbitales moleculares describe los enlaces covalentes en términos de ***orbitales moleculares***, que son el *resultado de la interacción de los orbitales atómicos de los átomos que se enlazan y están relacionados con la molécula entera*. La diferencia entre un orbital molecular y un orbital atómico es que el orbital atómico está relacionado sólo con un átomo.

Revisión de conceptos

Una forma de explicar el hecho de que una molécula O_2 contenga dos electrones desapareados es dibujar la siguiente estructura de Lewis

$$\cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}\cdot$$

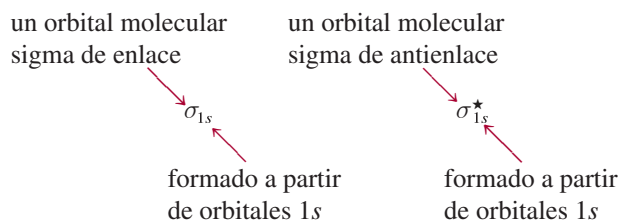
Sugiera dos razones por las cuales esta estructura es deficiente.

Orbitales moleculares de enlace y de antienlace

De acuerdo con la teoría OM, el traslapo de los orbitales 1*s* de dos átomos de hidrógeno conduce a la formación de dos orbitales moleculares: un orbital molecular de enlace y un orbital molecular de antienlace. Un ***orbital molecular de enlace*** tiene *menor energía y mayor estabilidad que los orbitales atómicos que lo formaron.* Un ***orbital molecular de antienlace*** tiene *mayor energía y menor estabilidad que los orbitales atómicos que lo formaron*. Como lo indican los nombres de "enlace" y "antienlace", el acomodo de electrones en un orbital molecular de enlace produce un enlace covalente estable, en tanto que el acomodo de electrones en un orbital molecular de antienlace produce un enlace inestable.

En los orbitales moleculares de enlace, la densidad electrónica es máxima entre los núcleos de los átomos que se enlazan. Por otra parte, en los orbitales moleculares de antienlace la densidad electrónica disminuye hasta cero entre los dos núcleos. Comprenderemos mejor esta diferencia si recordamos que los electrones en los orbitales tienen características de onda. Una

propiedad exclusiva de las ondas es que ondas del mismo tipo interactúan de tal manera que la onda resultante puede tener una amplitud mayor o menor. En el primer caso, la interacción recibe el nombre de *interferencia constructiva*; en el segundo, se trata de una *interferencia destructiva* (figura 10.22).

La formación de orbitales moleculares de enlace corresponde a una interferencia constructiva (el aumento de la amplitud es análogo al incremento de la densidad electrónica entre los dos núcleos). La formación de orbitales moleculares de antienlace corresponde a una interferencia destructiva (la disminución de la amplitud es análoga a la disminución de la densidad electrónica entre los dos núcleos). Las interacciones constructiva y destructiva entre los dos orbitales 1*s* en la molécula de H_2 conducen, entonces, a la formación de un orbital molecular sigma de enlace (σ_{1s}) y un orbital molecular sigma de antienlace ($\sigma^\star_{1s}$):

donde el asterisco representa un orbital molecular de antienlace.

En un ***orbital molecular sigma*** (de enlace o de antienlace) *la densidad electrónica se concentra simétricamente en torno a la línea internuclear de los átomos que se enlazan*. Dos electrones en un orbital molecular sigma forman un enlace sigma (vea la sección 10.5). Recuerde que un enlace covalente sencillo (como H—H o F—F) casi siempre es un enlace sigma.

En la figura 10.23 se muestra el *diagrama de niveles de energía del orbital molecular*, es decir, los niveles de energía relativos de los orbitales generados en la formación de la molécula de H_2, y las interacciones constructiva y destructiva entre los dos orbitales 1*s*. Observe que en el orbital molecular de antienlace hay un *nodo* entre los núcleos, lo que significa densidad electrónica de cero. Los núcleos se repelen entre sí debido a sus cargas positivas, en lugar de mantenerse unidos. Los electrones en los orbitales moleculares de antienlace tienen mayor energía (y menor estabilidad) que si estuvieran en los átomos aislados. Por otra parte, los

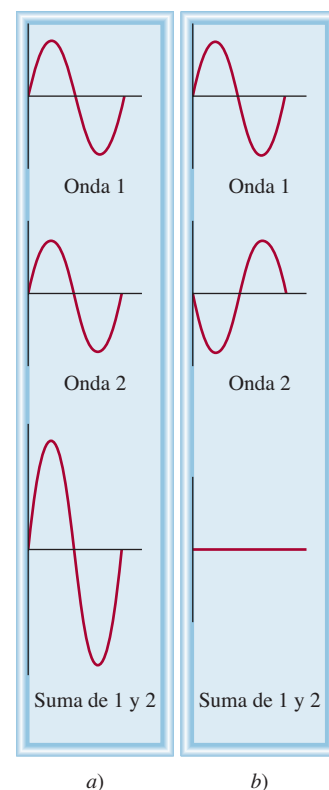



Figura 10.22 Interferencia constructiva *a*) e interferencia destructiva *b*) de dos ondas de la misma longitud de onda y amplitud.

Los dos electrones en el orbital molecular sigma están apareados. El principio de exclusión de Pauli se aplica tanto a moléculas como a átomos.

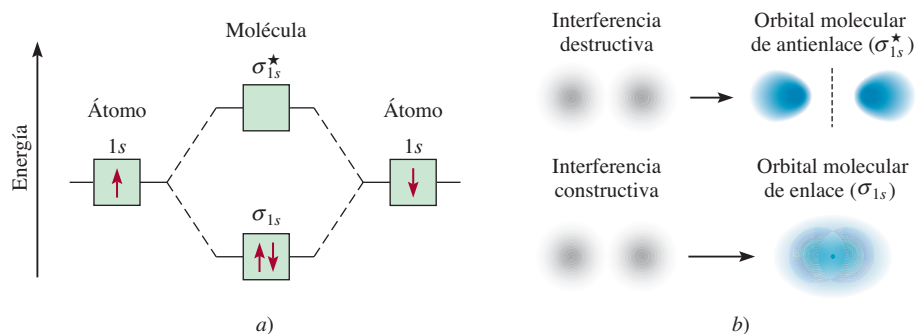



Figura 10.23 *a*) Niveles de energía de orbitales moleculares de enlace y de antienlace en la molécula de H_2. Advierta que los dos electrones en el orbital σ_{1s} deben tener espines opuestos de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli. Recuerde que cuanto más alta sea la energía del orbital molecular, menos estables serán los electrones en ese orbital molecular. *b*) Las interferencias destructiva y constructiva entre los orbitales 1*s* de los dos hidrógenos llevan a la formación de un orbital molecular de enlace y uno de antienlace. En el orbital molecular de enlace hay aumento de la densidad electrónica entre los núcleos, la cual actúa como un "pegamento" cargado negativamente para mantener unidos los núcleos cargados positivamente. En el orbital molecular de antienlace existe un plano nodal entre los núcleos, donde la densidad electrónica es cero.

electrones en los orbitales moleculares de enlace tienen menor energía (y por tanto mayor estabilidad) que si estuvieran en los átomos aislados.

A pesar de que hemos utilizado la molécula de hidrógeno para mostrar la formación de los orbitales moleculares, el concepto se aplica de igual manera a otras moléculas. En la molécula de H_2 se consideró sólo la interacción entre los orbitales 1*s*; en el caso de moléculas más complejas necesitamos considerar otros orbitales atómicos. No obstante, para todos los orbitales *s* el tratamiento es el mismo que para los orbitales 1*s*. Así, la interacción entre dos orbitales 2*s* o 3*s* se puede entender en los términos del diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares y la formación de los orbitales moleculares de enlace y de antienlace que se muestran en la figura 10.23.

Para los orbitales *p*, el proceso es más complejo porque pueden interactuar entre sí de dos formas diferentes. Por ejemplo, dos orbitales 2*p* pueden aproximarse entre sí a través de sus extremos para producir un orbital molecular sigma de enlace y un orbital molecular sigma de antienlace, como se muestra en la figura 10.24*a*). De manera alternativa, dos orbitales *p* pue-

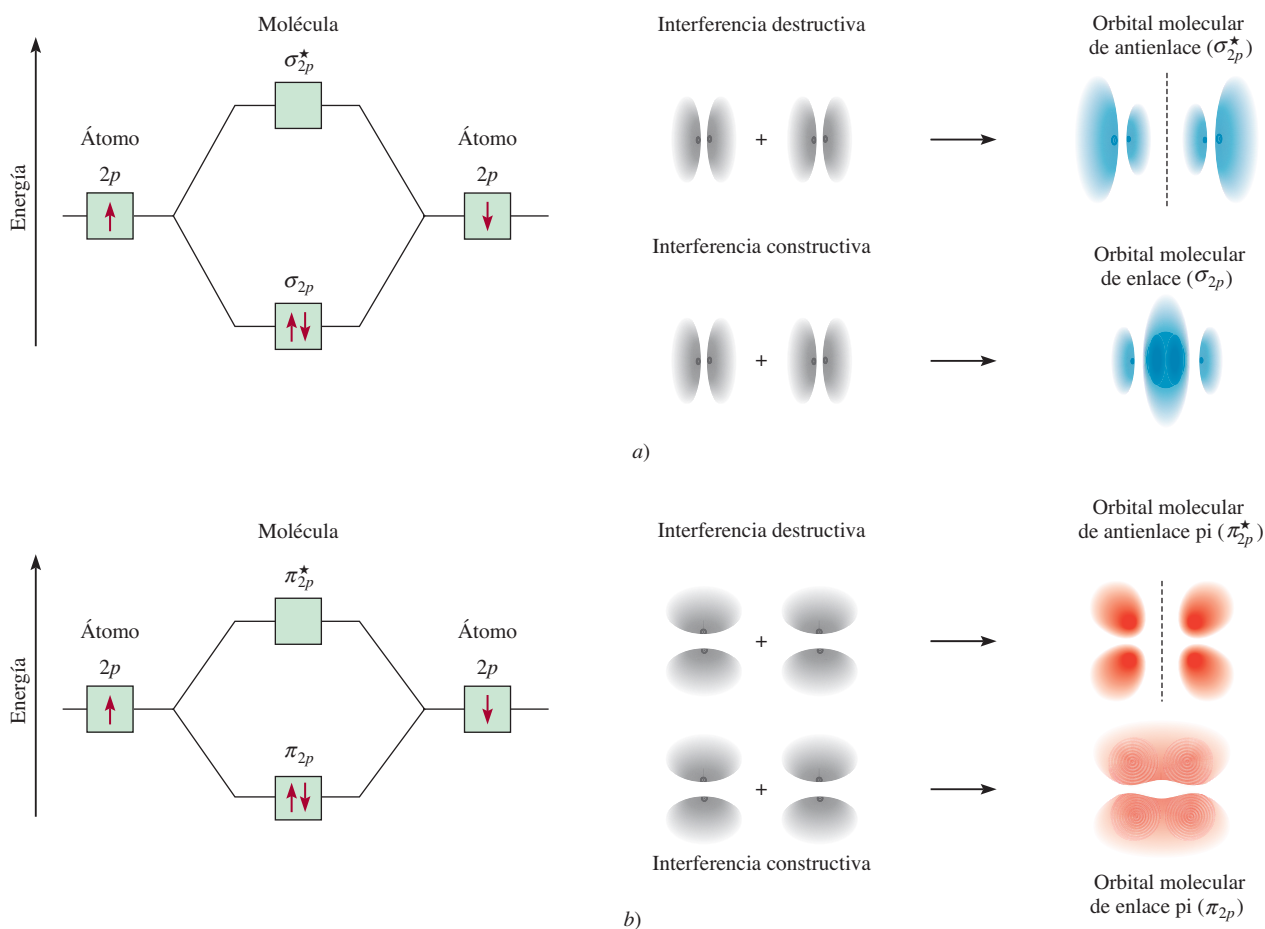
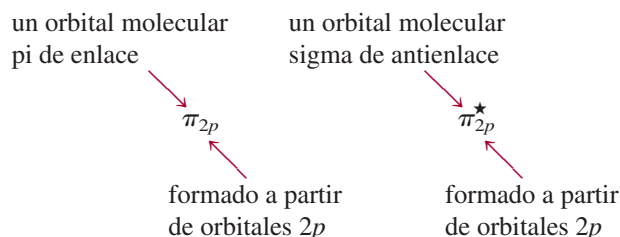



Figura 10.24 Dos posibles interacciones entre dos orbitales *p* equivalentes y los orbitales moleculares correspondientes. *a*) Cuando los orbitales se traslapan extremo con extremo, se forma un orbital molecular sigma de enlace y uno sigma de antienlace. *b*) Cuando los orbitales se traslapan lateralmente, se forma un orbital molecular pi de enlace y un orbital molecular pi de antienlace. Por lo general, un orbital molecular sigma de enlace es más estable que un orbital molecular pi de enlace, debido a que la interacción lateral lleva a un traslapo menor de los orbitales *p* en comparación con la interacción por los extremos. Asumimos que los orbitales $2p_x$ toman parte en la formación del orbital molecular sigma. Los orbitales $2p_y$ y $2p_z$ pueden interactuar para formar sólo orbitales moleculares π. El comportamiento mostrado en *b*) representa la interacción entre los orbitales $2p_y$ o los orbitales $2p_z$. En ambos casos, la línea punteada representa un plano nodal entre los núcleos, donde la densidad electrónica es cero.

den traslaparse lateralmente para generar un orbital molecular pi de enlace y otro de antienlace [figura 10.24*b*)].

En un ***orbital molecular pi*** (de enlace o de antienlace), *la densidad electrónica se concentra arriba y abajo de una línea imaginaria entre los dos núcleos que se enlazan*. Dos electrones en un orbital molecular pi forman un enlace pi (vea la sección 10.5). Un enlace doble casi siempre está constituido por un enlace sigma y un enlace pi; un enlace triple siempre está formado por un enlace sigma más dos enlaces pi.

10.7 Configuraciones de orbitales moleculares

Para comprender las propiedades de las moléculas debemos conocer cómo están distribuidos los electrones en los orbitales moleculares. El procedimiento para determinar la configuración electrónica de una molécula es análogo al que utilizamos para determinar la configuración electrónica de los átomos (vea la sección 7.8).

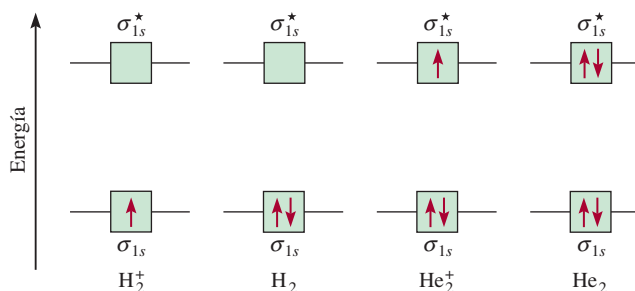
Reglas que rigen las configuraciones electrónicas moleculares y la estabilidad

Para escribir la configuración electrónica de una molécula, primero debemos acomodar los orbitales moleculares en orden creciente de energía. A continuación utilizamos las siguientes reglas para el llenado de los orbitales moleculares con electrones. Las reglas también ayudan a entender la estabilidad de los orbitales moleculares.

1. El número de orbitales moleculares que se forman siempre es igual al número de orbitales atómicos que se combinan.
2. Cuanto más estable es el orbital molecular de enlace, menos estable será el orbital molecular de antienlace correspondiente.
3. El llenado de los orbitales moleculares procede de menor a mayor energía. En una molécula estable, el número de electrones en los orbitales moleculares de enlace siempre es mayor que el de los orbitales moleculares de antienlace porque los electrones se acomodan primero en los orbitales moleculares de enlace, que tienen menor energía.
4. Al igual que un orbital atómico, cada orbital molecular puede aceptar dos electrones con espín opuesto, de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli.
5. Cuando se agregan electrones a orbitales moleculares de la misma energía, la regla de Hund predice la distribución más estable; es decir, los electrones ocupan estos orbitales moleculares con espines paralelos.
6. El número de electrones en los orbitales moleculares es igual a la suma de todos los electrones de los átomos que se enlazan.

Las moléculas de hidrógeno y de helio

Más adelante en esta sección estudiaremos moléculas formadas por átomos de elementos del segundo periodo. Antes de ello es conveniente predecir las estabilidades relativas de las especies sencillas H_2^+, H_2, He_2^+ y He_2 mediante el diagrama de niveles de energía que se muestra en

Figura 10.25 Niveles de energía de orbitales moleculares de enlace y de antienlace en H_2^+, H_2, He_2^+ y He_2. En todas estas especies, los orbitales están formados por la interacción de dos orbitales 1*s*.

la figura 10.25. Los orbitales σ_{1s} y $\sigma^{\star}_{1s}$ pueden acomodar un máximo de cuatro electrones. El número total de electrones aumenta desde uno para el H_2^+ hasta cuatro para el He_2. El principio de exclusión de Pauli establece que cada orbital molecular puede acomodar un máximo de dos electrones con espines opuestos. En estos casos sólo consideraremos las configuraciones electrónicas en el estado fundamental.

Para comparar las estabilidades de estas especies determinamos su ***orden de enlace***, que se define como

$$\text{orden de enlace} = \frac{1}{2}\left(\begin{matrix}\text{en OM de enlace}\\ \text{número de electrones}\end{matrix} - \begin{matrix}\text{en OM de antienlace}\\ \text{número de electrones}\end{matrix}\right) \quad (10.2)$$

La medición cuantitativa de la fuerza de un enlace es la entalpía de enlace (sección 9.10).

El orden de enlace indica la fuerza de un enlace. Por ejemplo, si hay dos electrones en el orbital molecular de enlace y ninguno en el orbital molecular de antienlace, el orden de enlace es de uno, lo que significa que hay un enlace covalente y que la molécula es estable. Observe que el orden de enlace puede tener un valor fraccionario, y que un orden de enlace de cero (o un valor negativo) significa que el enlace no tiene estabilidad y la molécula no puede existir. El orden de enlace sólo se utiliza cualitativamente con propósitos de comparación. Por ejemplo, un orbital molecular sigma de enlace con dos electrones y un orbital molecular pi de enlace con dos electrones tienen, cada uno, un orden de enlace de uno, a pesar de que estos dos enlaces difieren en fuerza de enlace (y en longitud de enlace) debido a las diferencias en la magnitud del traslapo de los orbitales atómicos.

Ahora ya podemos hacer predicciones con respecto de la estabilidad de H_2^+, H_2, He_2^+ y He_2 (vea la figura 10.25). El ion molecular H_2^+ tiene sólo un electrón en el orbital σ_{1s}. Debido a que un enlace covalente consta de dos electrones en un orbital molecular de enlace, el H_2^+ tiene sólo la mitad de un enlace, o un orden de enlace de $\frac{1}{2}$. Así, predecimos que la molécula de H_2^+ puede ser una especie estable. La configuración electrónica del H_2^+ se escribe como $(\sigma_{1s})^1$.

El superíndice en $(\sigma_{1s})^1$ indica que hay un electrón en el orbital molecular sigma de enlace.

La molécula de H_2 tiene dos electrones, ambos localizados en el orbital σ_{1s}. De acuerdo con el esquema propuesto, dos electrones equivalen a un enlace completo; como consecuencia, la molécula de H_2 tiene un orden de enlace de uno, o un enlace covalente completo. La configuración electrónica del H_2 se escribe como $(\sigma_{1s})^2$.

Para el ion molecular He_2^+ se colocan los primeros dos electrones en el orbital molecular σ_{1s} y el tercer electrón en el orbital $\sigma^{\star}_{1s}$. Debido a que el orbital molecular de antienlace está desestabilizado, esperamos que He_2^+ sea menos estable que H_2. En términos generales, la inestabilidad debida al electrón del orbital $\sigma^{\star}_{1s}$ se cancela por la estabilidad de uno de los electrones σ_{1s}. El orden de enlace es $\frac{1}{2}(2 - 1) = \frac{1}{2}$ y la estabilidad global de He_2 es semejante a la de la molécula de H_2^+. La configuración electrónica de He_2^+ es $(\sigma_{1s})^2(\sigma^{\star}_{1s})^1$.

En He_2 hay dos electrones en el orbital σ_{1s} y dos en el orbital $\sigma^{\star}_{1s}$, de forma que la molécula tendrá un orden de enlace de cero y no tendrá estabilidad. La configuración electrónica de He_2 será $(\sigma_{1s})^2(\sigma^{\star}_{1s})^2$.

En resumen, podemos acomodar estos ejemplos en orden decreciente de estabilidad:

$$H_2 > H_2^+, He_2^+ > He_2$$

Sabemos que la molécula de hidrógeno es una especie estable. Este sencillo método de orbitales moleculares predice que H_2^+ y He_2^+ también tienen cierta estabilidad, ya que ambos tienen un orden de enlace de $\frac{1}{2}$. Su existencia se ha confirmado experimentalmente. Se concluye que H_2^+ es ligeramente más estable que He_2^+, debido a que hay sólo un electrón en el ion molecular de hidrógeno y, en consecuencia, no hay repulsión electrón-electrón. Más aún, H_2^+ también tiene menor repulsión nuclear que He_2^+. Predijimos que He_2^+ no tendría estabilidad, pero en 1993 se demostró su existencia. La "molécula" es muy inestable y tiene sólo una existencia transitoria bajo condiciones creadas de forma especial.

Revisión de conceptos

Estime la entalpía de enlace (kJ/mol) del ion H_2^+.

Moléculas diatómicas homonucleares de elementos del segundo periodo

A continuación estudiaremos la configuración electrónica del estado fundamental de las moléculas formadas por elementos del segundo periodo. Sólo consideraremos el caso más sencillo, el de las ***moléculas diatómicas homonucleares***, o *moléculas diatómicas formadas por átomos del mismo elemento.*

En la figura 10.26 se muestra el diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares para el primer miembro del segundo periodo, el Li_2. Estos orbitales moleculares se forman a partir del traslapo de los orbitales 1*s* y 2*s*. Utilizaremos este diagrama para todas las moléculas diatómicas, como veremos a continuación.

La situación es más compleja cuando en los enlaces también participan los orbitales *p*. Dos orbitales *p* pueden formar tanto un enlace sigma como un enlace pi. Puesto que hay tres orbitales *p* para cada átomo de un elemento del segundo periodo, reconocemos que a partir

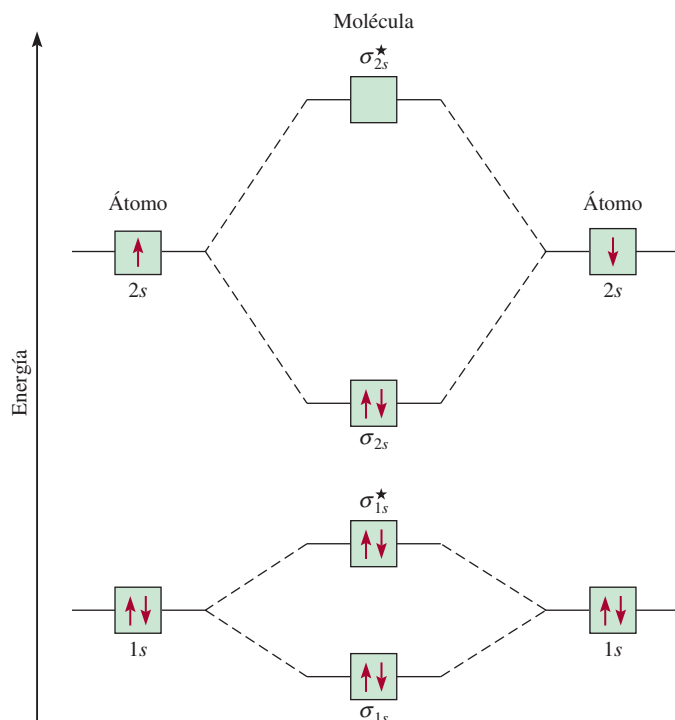



Figura 10.26 Diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares para la molécula de Li_2. Los seis electrones del Li_2 (la configuración electrónica del Li es $1s^22s^1$) están en los orbitales σ_{1s}, $\sigma_{1s}^\star$ y σ_{2s}. Como hay dos electrones en cada uno de los orbitales σ_{1s} y $\sigma_{1s}^\star$ (como en el He_2), no hay un efecto neto de enlace o de antienlace. Por tanto, el enlace covalente sencillo en el Li_2 está formado por los dos electrones del orbital molecular de enlace σ_{2s}. Observe que aunque el orbital de antienlace ($\sigma_{1s}^\star$) tiene energía más alta y por tanto es menos estable que el orbital de enlace (σ_{1s}), este orbital de antienlace tiene menos energía y mayor estabilidad que el orbital de enlace σ_{2s}.

de una interacción constructiva se generarán un orbital molecular sigma y dos orbitales moleculares pi. El orbital molecular sigma se forma mediante el traslapo de los orbitales $2p_x$ a lo largo del eje internuclear, es decir, el eje x. Los orbitales $2p_y$ y $2p_z$ son perpendiculares al eje x y se traslapan lateralmente para formar dos orbitales moleculares pi. Los orbitales moleculares se denominan orbitales σ_{2p_x}, π_{2p_y} y π_{2p_z}, donde los subíndices indican el orbital atómico que interviene en la formación del orbital molecular. Como se muestra en la figura 10.24, por lo general el traslapo de los dos orbitales p es mayor en un orbital molecular σ que en un orbital molecular π, por lo que esperamos que el primero tenga menor energía. Sin embargo, en realidad la energía de los orbitales moleculares aumenta como sigue:

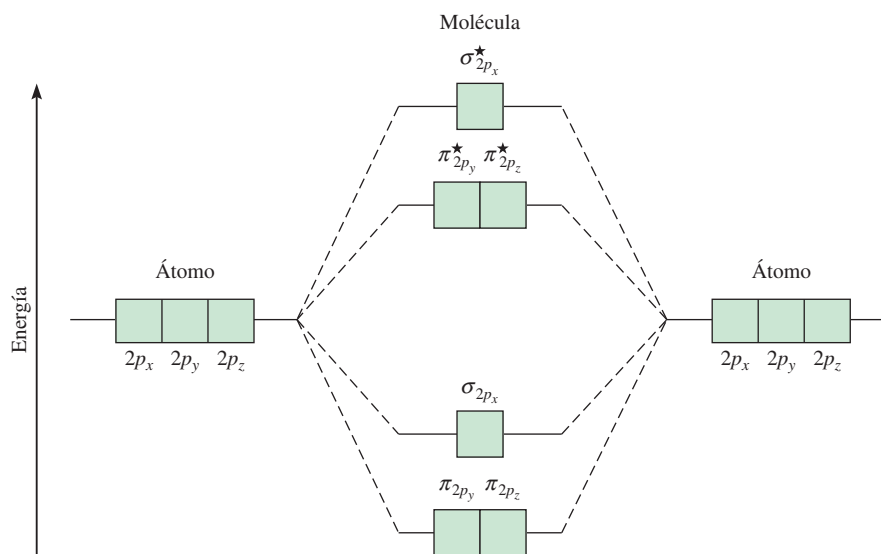
$$\sigma_{1s} < \sigma^{\star}_{1s} < \sigma_{2s} < \sigma^{\star}_{2s} < \pi_{2p_y} = \pi_{2p_z} < \sigma_{2p_x} < \pi^{\star}_{2p_y} = \pi^{\star}_{2p_z} < \sigma^{\star}_{2p_x}$$

La inversión del orbital σ_{2p_x} con π_{2p_y} y π_{2p_z} se debe a interacciones complejas entre el orbital $2s$ de un átomo y el orbital $2p$ del otro. En términos de OM, se dice que hay una mezcla entre estos orbitales. La condición para la mezcla es que los orbitales $2s$ y $2p$ deben tener similar energía. Esta condición se cumple para las moléculas más ligeras B_2, C_2 y N_2 con el resultado de que el orbital σ_{2p_x} tenga mayor energía en relación con los orbitales π_{2p_y} y π_{2p_z}, como ya se mostró. La mezcla es menos pronunciada para O_2 y F_2 de manera que el orbital σ_{2p_x} tiene menor energía que los orbitales π_{2p_y} y π_{2p_z} en estas moléculas.

Con estos conceptos y la figura 10.27, que muestra el orden de aumento de la energía de los orbitales moleculares $2p$, podemos escribir las configuraciones electrónicas y predecir las propiedades magnéticas, así como el orden de enlace de las moléculas diatómicas homonucleares del segundo periodo. Consideraremos algunos ejemplos.

La molécula de litio (Li_2)

La configuración electrónica del Li es $1s^22s^1$, por lo que el Li_2 tiene un total de seis electrones. De acuerdo con la figura 10.26, estos electrones se localizan en los orbitales moleculares σ_{1s}, $\sigma^{\star}_{1s}$ y σ_{2s} (dos en cada uno). Los electrones de σ_{1s} y $\sigma^{\star}_{1s}$ no contribuyen en realidad al enlace en el Li_2. Así, la configuración electrónica de los orbitales moleculares del Li_2 es $(\sigma_{1s})^2(\sigma^{\star}_{1s})^2(\sigma_{2s})^2$. Debido a que hay dos electrones más en los orbitales moleculares de enlace que en los de antienlace, el orden de enlace es 1 [vea la ecuación (10.2)]. Concluimos que la molécula de Li_2 es estable, y debido a que no tiene electrones con espines desapareados, debe ser diamagnética. De hecho, sabemos que existen las moléculas diamagnéticas de Li_2 en fase de vapor.

Figura 10.27 Diagrama general de niveles de energía de orbitales moleculares para las moléculas diatómicas homonucleares del segundo periodo Li_2, Be_2, B_2, C_2 y N_2. Por simplicidad, los orbitales σ_{1s} y σ_{2s} se han omitido. Observe que en estas moléculas el orbital σ_{2p_x} tiene mayor energía que los orbitales π_{2p_y} o π_{2p_z}. Esto significa que los electrones en los orbitales σ_{2p_x} son menos estables que los que se encuentran en los orbitales π_{2p_y} y π_{2p_z}. Esta aberración surge de las diferentes interacciones entre los electrones en el orbital σ_{2p_x} por un lado, y en los orbitales π_{2p_y} y π_{2p_z} por el otro, con los electrones en los orbitales σ_s de menor energía. Para O_2 y F_2 el orbital σ_{2p_x} tiene menor energía que π_{2p_y} y π_{2p_z}.

La molécula de carbono (C_2)

La configuración electrónica del átomo de carbono es $1s^22s^22p^2$; así, la molécula de C_2 tiene 12 electrones. Tomando como referencia las figuras 10.26 y 10.27 colocamos los últimos cuatro electrones del carbono en los orbitales π_{2p_y} y π_{2p_z}. En consecuencia, la configuración electrónica de C_2 es

$$(\sigma_{1s})^2(\sigma^\star_{1s})^2(\sigma_{2s})^2(\sigma^\star_{2s})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2$$

El orden de enlace es 2 y la molécula debe ser diamagnética. Nuevamente, se han detectado moléculas de C_2 diamagnéticas en fase de vapor. Observe que en el enlace doble del C_2 ambos enlace son pi debido a los cuatro electrones en los dos orbitales moleculares pi. En la mayoría de las otras moléculas, un enlace doble está formado por un enlace sigma y un enlace pi.

La molécula de oxígeno (O_2)

La configuración electrónica del O en estado fundamental es $1s^22s^22p^4$; así, hay 16 electrones en O_2. Utilizando el orden de aumento de energía de los orbitales moleculares que se analizó con anterioridad, escribimos la configuración electrónica del estado fundamental del O_2 como

$$(\sigma_{1s})^2(\sigma^\star_{1s})^2(\sigma_{2s})^2\,(\sigma^\star_{2s})^2\,(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2\,(\pi^\star_{2p_y})^1(\pi^\star_{2p_z})^1$$

De acuerdo con la regla de Hund, los dos últimos electrones ingresan en los orbitales $\pi^\star_{2p_y}$ y $\pi^\star_{2p_z}$ con espines paralelos. Sin tomar en cuenta los orbitales σ_{1s} y σ_{2s} (debido a que su efecto neto sobre el enlace es de cero) calculamos el orden de enlace de O_2 por medio de la ecuación (10.2):

$$\text{orden de enlace} = \tfrac{1}{2}(6 - 2) = 2$$

Por tanto, la molécula de O_2 tiene un orden de enlace de 2 y es paramagnética. Esta predicción está de acuerdo con la observación experimental.

En la tabla 10.5 se resumen las propiedades generales de las moléculas diatómicas estables del segundo periodo.

TABLA 10.5 Propiedades de moléculas diatómicas homonucleares de los elementos del segundo periodo*

	Li_2	B_2	C_2	N_2	O_2	F_2	
$\sigma^\star_{2p_x}$	□	□	□	□	□	□	$\sigma^\star_{2p_x}$
$\pi^\star_{2p_y}, \pi^\star_{2p_z}$	□□	□□	□□	□□	$\uparrow$ $\uparrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\pi^\star_{2p_y}, \pi^\star_{2p_z}$
σ_{2p_x}	□	□	□	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	π_{2p_y}, π_{2p_z}
π_{2p_y}, π_{2p_z}	□□	$\uparrow$ $\uparrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	σ_{2p_x}
$\sigma^\star_{2s}$	□	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\sigma^\star_{2s}$
σ_{2s}	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	σ_{2s}
Orden de enlace	1	1	2	3	2	1	
Longitud de enlace (pm)	267	159	131	110	121	142	
Entalpía de enlace (kJ/mol)	104.6	288.7	627.6	941.4	498.7	156.9	
Propiedades magnéticas	Diamagnética	Paramagnética	Diamagnética	Diamagnética	Paramagnética	Diamagnética	

* Por simplicidad, los orbitales σ_{1s}, $\sigma^\star_{1s}$ se omiten. Estos dos orbitales tienen un total de cuatro electrones. Recuerde que para O_2 y F_2, el orbital σ_{2p_x} tiene menor energía que π_{2p_y} y π_{2p_z}.

En el ejemplo 10.6 se muestra cómo la teoría de OM ayuda a predecir las propiedades moleculares de los iones.

EJEMPLO 10.6

El ion N_2^+ se puede preparar bombardeando una molécula de N_2 con electrones acelerados. Prediga las siguientes propiedades del N_2^+: *a*) configuración electrónica, *b*) orden de enlace, *c*) propiedades magnéticas y *d*) longitud de enlace relativa a la longitud del enlace del N_2 (¿es más largo o más corto?).

Estrategia Con base en la tabla 10.5 podemos deducir las propiedades de los iones generados a partir de moléculas homonucleares. ¿Cómo depende la estabilidad de una molécula del número de electrones en los orbitales moleculares de enlace o de antienlace? ¿De qué orbital molecular se desprendió el electrón para formar el ion N_2^+ a partir del N_2? ¿Qué propiedades determinan si una especie es diamagnética o paramagnética?

Solución Con base en la tabla 10.5 podemos deducir las propiedades de los iones generados a partir de moléculas diatómicas homonucleares.

a) Dado que N_2^+ tiene un electrón menos que el N_2, su configuración electrónica es

$$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{1s}^\star)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^\star)^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\sigma_{2p_x})^1$$

b) El orden de enlace de N_2 se encuentra mediante la ecuación (10.2):

$$\text{orden de enlace} = \tfrac{1}{2}(9 - 4) = 2.5$$

c) El N_2^+ tiene un electrón desapareado, de manera que es paramagnético.

d) Debido a que los electrones en los orbitales moleculares de enlace son responsables de mantener los átomos unidos, el N_2^+ debe tener un enlace más débil y, por tanto, más largo que el N_2. (De hecho la longitud de enlace del N_2^+ es de 112 pm, en comparación con 110 pm para el N_2.)

Verificación Como un electrón se desprende de un orbital molecular de enlace, esperamos que el orden de enlace disminuya. El ion N_2^+ tiene un número impar de electrones (13), así que debe ser paramagnético.

Problemas similares: 10.57, 10.58.

Ejercicio de práctica ¿Cuál de las siguientes especies tiene mayor longitud de enlace: F_2 o F_2^-?

10.8 Orbitales moleculares deslocalizados

Hasta ahora hemos estudiado el enlace químico sólo en términos de pares de electrones. Sin embargo, las propiedades de una molécula no siempre se pueden explicar con exactitud con una sola estructura. Uno de estos casos lo constituye la molécula de O_3, estudiada en la sección 9.8. En ese momento el dilema se resolvió introduciendo el concepto de resonancia. En esta sección abordaremos el problema de otra forma, aplicando el modelo de los orbitales moleculares. Al igual que en la sección 9.8 utilizaremos como ejemplos la molécula de benceno y el ion carbonato. Observe que en el estudio del enlace en las moléculas o iones poliatómicos es conveniente, primero, determinar el estado de hibridación de los átomos presentes (modelo de enlace valencia) seguido por la formación de los orbitales moleculares apropiados.

La molécula de benceno

El benceno (C_6H_6) es una molécula plana hexagonal con los átomos de carbono situados en los seis vértices. Todos los enlaces carbono-carbono son iguales en longitud y en fuerza, al igual que todos los enlaces carbono-hidrógeno, y todos los ángulos CCC y HCC son de 120°.

Como consecuencia, cada átomo de carbono tiene hibridación sp^2 y forman tres enlaces sigma con dos átomos de carbono adyacentes y con un átomo de hidrógeno (figura 10.28). Esta distribución deja un orbital $2p_z$ de cada átomo de carbono sin participar en la hibridación y perpendicular al plano de la molécula de benceno, o al *anillo bencénico*, como se le llama a menudo. Tal descripción se asemeja a la configuración del etileno (C_2H_4), analizada en la sección 10.5, excepto porque en este caso hay seis orbitales $2p_z$ que no participaron en la hibridación, dispuestos en una distribución cíclica.

Figura 10.28 Estructura de los enlaces sigma en la molécula del benceno. Cada átomo de carbono tiene una hibridación sp^2 y forma enlaces sigma con dos átomos de carbono adyacentes y otro enlace sigma con un átomo de hidrógeno.

Debido a su orientación y forma semejantes, cada orbital $2p_z$ se traslapa con otros dos, uno de cada átomo de carbono adyacente. De acuerdo con las reglas mostradas en la página 443, la interacción de seis orbitales $2p_z$ conduce a la formación de seis orbitales moleculares pi, de los cuales tres son de enlace y tres de antienlace. Por tanto, una molécula de benceno en su estado fundamental tiene seis electrones en los tres orbitales moleculares pi de enlace, dos electrones con los espines apareados en cada orbital (figura 10.29).

A diferencia de los orbitales moleculares pi de enlace del etileno, los del benceno forman ***orbitales moleculares deslocalizados***, ya que *no están confinados entre dos átomos enlazados adyacentes, sino que en realidad están dispersos sobre tres o más átomos*. Como consecuencia, los electrones que se encuentran en cualquiera de estos tres orbitales tienen libertad para moverse alrededor del anillo bencénico. Por esta razón, la estructura del benceno algunas veces se representa como

en la cual el círculo indica que los enlaces pi entre los átomos de carbono no están confinados a pares individuales de átomos; más aún, la densidad de los electrones pi está uniformemente distribuida en toda la molécula de benceno. En el diagrama simplificado no se muestran los átomos de carbono ni los de hidrógeno.

Mapa del potencial electrostático del benceno que muestra la densidad electrónica (color rojo) por encima y por debajo del plano de la molécula. Por simplicidad, sólo se muestra el esqueleto de la molécula.

Ahora podemos afirmar que cada enlace carbono-carbono en el benceno contiene un enlace sigma y un enlace pi "parcial". Como consecuencia, el orden de enlace entre cualquier par de átomos de carbono adyacentes es entre 1 y 2. Así, la teoría de orbitales moleculares ofrece una alternativa para la propuesta de la resonancia, que se basa en la teoría de enlace valencia. (Las estructuras resonantes del benceno se muestran en la página 387.)

El ion carbonato

Los compuestos cíclicos como el benceno no son los únicos con orbitales moleculares deslocalizados. Analizaremos ahora los enlaces en el ion carbonato (CO_3^{2-}). El modelo RPECV predice una geometría trigonal plana para el ion carbonato, semejante a la del BF_3. La estructura plana del ion carbonato se puede explicar suponiendo que el átomo de carbono tiene hibridación sp^2. El átomo de C forma enlaces sigma con tres átomos de O. Así, el orbital $2p_z$ del átomo de C, que no intervino en la hibridación, puede traslaparse simultáneamente con los

Figura 10.29 *a*) Los seis orbitales $2p_z$ en los átomos de carbono en el benceno. *b*) El orbital molecular deslocalizado formado a partir del traslapo de los orbitales $2p_z$. El orbital molecular deslocalizado posee una simetría pi y se localiza por encima y por debajo del plano del anillo bencénico. En realidad, estos orbitales $2p_z$ se pueden combinar de seis maneras diferentes para producir tres orbitales moleculares de enlace y tres de antienlace. El que se muestra aquí es el más estable.

QUÍMICA *en acción*

El buckybalón ¿un balón cualquiera?

En 1985, los químicos de la Rice University en Texas utilizaron un láser de alta potencia para vaporizar grafito en un esfuerzo por crear moléculas poco comunes, que se creía existían en el espacio interestelar. La espectrometría de masas reveló que uno de los productos resultó ser una especie desconocida con la fórmula C_{60}. Debido a su tamaño y al hecho de que es carbono puro, esta molécula tenía una forma extraña, en la que trabajaron varios investigadores utilizando papel, tijeras y cinta adhesiva. Posteriormente, mediciones espectroscópicas y de rayos X confirmaron que el C_{60} tenía la forma similar a una esfera hueca con un átomo de carbono localizado en cada uno de sus 60 vértices. Geométricamente, el buckybalón (abreviatura de "buckminsterfulereno") es la molécula más simétrica que se conoce. Sin embargo, a pesar de sus características peculiares, su esquema de enlaces es simple. Cada carbono tiene una hibridación sp^2, y tiene orbitales moleculares deslocalizados que se extienden sobre la estructura completa.

La geometría del buckybalón C_{60} (izquierda) se parece a la de un balón de futbol asociación (derecha). Los científicos reprodujeron esta estructura pegando recortes de papel de hexágonos y pentágonos suficientes para acomodar 60 átomos de carbono en los puntos de intersección.

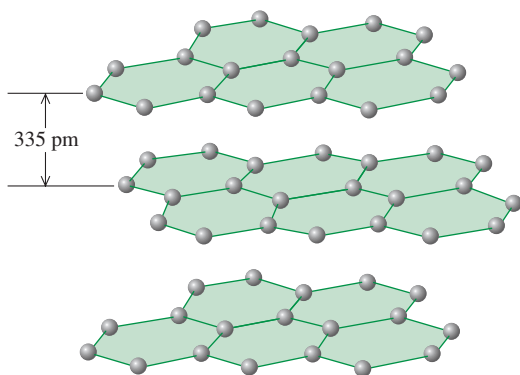
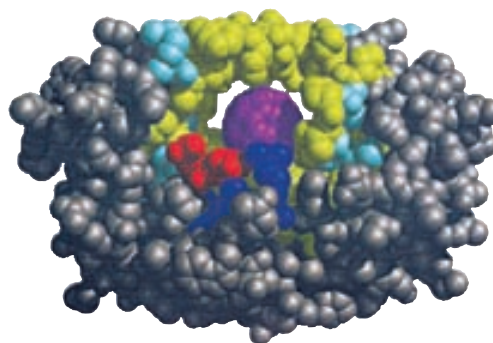
El descubrimiento del buckybalón generó gran interés en la comunidad científica. Se trataba de un nuevo alótropo del carbono con una geometría complicada y con propiedades desconocidas para ser investigadas. Desde 1985, los químicos han creado una clase completa de *fullerenos*, con 70, 76, e incluso más átomos de carbono. Además, se ha encontrado que el buckybalón es un componente natural del hollín.

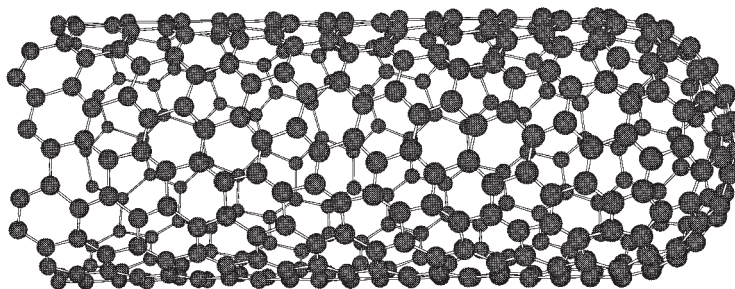
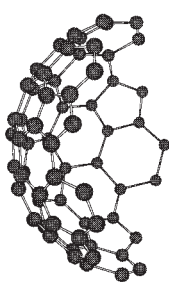
El buckybalón y otros miembros de mayor peso representan un concepto completamente nuevo en arquitectura molecular con implicaciones de largo alcance. Por ejemplo, se ha preparado el buckybalón con un átomo de helio atrapado dentro de su estructura. El buckybalón también reacciona con el potasio para producir K_3C_{60}, el cual actúa como un superconductor a 18 K. También es posible unir metales de transición con el buckybalón. Estos derivados pueden tener resultados prometedores como catalizadores. Dada su forma peculiar, el buckybalón se puede utilizar como lubricante.

Un descubrimiento fascinante, realizado en 1991 por científicos japoneses, fue la identificación de estructuras relacionadas con el buckybalón. Estas moléculas tienen una longitud de cientos de nanómetros y presentan una forma tubular con una cavidad interna aproximada de 15 nanómetros de diámetro. Estas moléculas llamadas "buckytubos" o "nanotubos" (debido a su tamaño) pueden presentar dos distintas estructuras. Una de ellas es una sola capa de grafito que se encuentra cerrada en ambos extremos con una especie de buckybalón truncado. La otra es un tubo parecido a un rollo de papel que tiene de 2 a 30 capas parecidas al grafito. Los nanotubos son muchas veces más fuertes que los alambres de acero de dimensiones similares. Se han propuesto numerosas aplicaciones potenciales para ellos, incluyendo conductores y materiales de alta resistencia, medios de almacenamiento de hidrógeno, sensores moleculares, dispositivos semiconductores y detectores moleculares. El estudio de estos materiales ha creado un nuevo campo: la *nanotecnología*, llamado así debido a que los científicos pueden manipular materiales a escala molecular para crear dispositivos útiles.

En cuanto a la primera aplicación biológica del buckybalón, los químicos en la Universidad de California en San Francisco y en Santa Bárbara realizaron un descubrimiento en 1993 que ayudaría en el diseño de fármacos para el tratamiento del sida. El virus de la inmunodeficiencia humana (VIH), que ocasiona el sida, se reproduce mediante la síntesis de una larga cadena de proteínas, la cual se corta en pequeños segmentos por medio de una enzima llamada proteasa del VIH. Una forma de detener

orbitales $2p_z$ de los tres átomos de O (figura 10.30). El resultado es un orbital molecular deslocalizado que se extiende sobre los cuatro núcleos de tal forma que la densidad electrónica (y por tanto el orden de enlace) en todos los enlaces carbono-oxígeno son iguales. La teoría de orbitales moleculares proporciona una explicación alternativa aceptable con respecto a las propiedades del ion carbonato en comparación con las estructuras resonantes del ion que se mostraron en la página 387.

Debemos hacer notar que las moléculas con orbitales moleculares deslocalizados por lo general son más estables que las que tienen orbitales moleculares que sólo abarcan dos átomos. Por ejemplo, la molécula de benceno, que contiene orbitales moleculares deslocalizados, es químicamente menos reactiva (y por tanto más estable) que las moléculas que contienen enlaces C═C "localizados", como es el caso del etileno.

El grafito está compuesto por capas de anillos de carbono de seis miembros.

El modelo generado por computadora que muestra el sitio de unión de un derivado del buckybalón con la proteasa del VIH que normalmente se une con la proteína necesaria para la reproducción del VIH. La estructura del buckybalón (color púrpura) se une fuertemente al sitio activo, y por tanto impide que la enzima lleve a cabo su función.

Estructura de un buckytubo que consiste en una sola capa de átomos de carbono. Observe que la "tapa" de buckybalón truncado que ha sido separada del resto del buckytubo en esta imagen, tiene una estructura diferente de la porción cilíndrica del tubo, que es parecida al grafito. Los químicos han diseñado formas de abrir la tapa con el fin de colocar otras moléculas en el interior del tubo.

el sida, entonces, consistía en inactivar la enzima. Cuando los químicos hicieron reaccionar un derivado soluble en agua del buckybalón con la proteasa del VIH, encontraron que aquél se unía a la porción de la enzima que ordinariamente dividía la proteína reproductiva, con lo que este derivado impedía que el virus del VIH se reprodujera. En consecuencia, el virus ya no podía infectar las células humanas que se habían cultivado en el laboratorio. El buckybalón por sí mismo no es un fármaco adecuado para usarse contra el sida debido a sus potenciales efectos secundarios y a las dificultades de administrarlo, pero sí constituye un modelo para el desarrollo de esos fármacos.

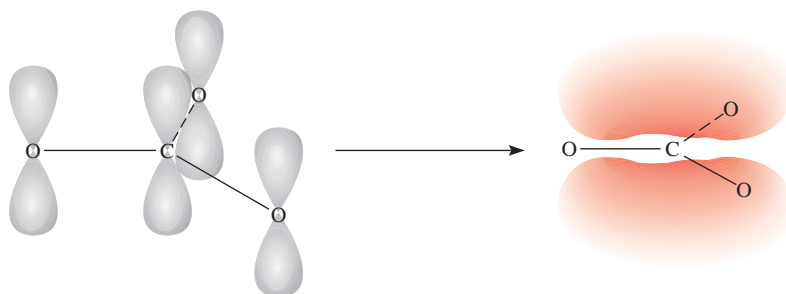



Figura 10.30 Enlaces en el ion del carbonato. El átomo de carbono forma tres enlaces sigma con los tres átomos oxígeno. Además, los orbitales $2p_z$ de los átomos de carbono y de oxígeno se traslapan para formar orbitales moleculares deslocalizados, de manera que hay también un enlace parcial pi entre el átomo de carbono y cada uno de los tres átomos de oxígeno.

Revisión de conceptos

Describa el enlace en el ion nitrato (NO_3^-) en términos de las estructuras de resonancia y los orbitales moleculares deslocalizados.

Ecuaciones básicas

$\mu = Q \times r$ (10.1) Expresa el momento dipolar en términos de la carga (Q) y longitud (r) entre las cargas.

$$\text{orden de enlace} = \frac{1}{2}\left(\begin{array}{c}\text{en OM de enlace}\\ \text{número de electrones}\end{array} - \begin{array}{c}\text{en OM de antienlace}\\ \text{número de electrones}\end{array}\right) \quad 10.2$$

Resumen de conceptos

1. El modelo RPECV para predecir la geometría molecular está basado en la suposición de que los pares de electrones de la capa de valencia se repelen entre sí y tienden a mantenerse lo más alejados posible.
2. De acuerdo con el modelo RPECV, la geometría molecular se puede predecir a partir del número de pares de electrones de enlace y de pares libres. Los pares libres repelen a otros pares con más fuerza que los pares enlazantes y por tanto distorsionan los ángulos de enlace de lo que sería la geometría ideal.
3. El momento dipolar es una medida de la separación de la carga en moléculas que contienen átomos de diferente electronegatividad. El momento dipolar de una molécula es la resultante de todos los momentos de enlace presentes en ella. A partir de las mediciones del momento dipolar se obtiene información acerca de la geometría molecular.
4. Existen dos explicaciones de la mecánica cuántica para la formación de enlaces covalentes: la teoría de enlace valencia y la teoría de orbitales moleculares. En la teoría de enlace valencia, los orbitales atómicos híbridos se forman mediante la combinación y reorganización de los orbitales del mismo átomo. Los orbitales híbridos tienen todos igual energía y densidad electrónica, y el número de orbitales híbridos es igual al número de orbitales atómicos puros que se combinan.
5. La expansión de capa de valencia se puede explicar suponiendo la hibridación de los orbitales *s*, *p* y *d*.
6. En la hibridación *sp*, los dos orbitales híbridos se encuentran sobre una línea recta; en la hibridación sp^2, los tres orbitales híbridos se dirigen hacia los vértices de un triángulo equilátero; en la hibridación sp^3, los cuatro orbitales híbridos se dirigen hacia los vértices de un tetraedro; en la hibridación sp^3d, los cinco orbitales híbridos se dirigen hacia los vértices de una bipirámide trigonal; en la hibridación sp^3d^2, los seis orbitales híbridos se dirigen hacia los vértices de un octaedro.
7. En un átomo con hibridación sp^2 (por ejemplo el carbono), el orbital *p* que no participó en la hibridación puede formar un enlace pi con otro orbital *p*. Un enlace doble carbono-carbono consiste en un enlace sigma y un enlace pi. En un átomo de carbono con hibridación *sp*, los dos orbitales *p* que no participaron en la hibridación pueden formar dos enlaces pi con dos orbitales *p* de otro átomo (o átomos). Un enlace triple carbono-carbono está formado por un enlace sigma y dos enlaces pi.
8. La teoría de orbitales moleculares describe el enlace en términos de la combinación y reorganización de los orbitales atómicos para formar orbitales que están asociados con la molécula como un todo.
9. Los orbitales moleculares de enlace incrementan la densidad electrónica entre los núcleos y tienen menor energía que los orbitales atómicos individuales. Los orbitales moleculares de antienlace presentan una región de densidad electrónica cero entre los núcleos, y tienen un nivel de energía mayor que el de los orbitales atómicos individuales.
10. Las configuraciones electrónicas para los orbitales moleculares se escriben de la misma forma que para los orbitales atómicos, llenándose con electrones en orden creciente de niveles de energía. El número de orbitales moleculares siempre es igual al número de orbitales atómicos que se combinan. El principio de exclusión de Pauli y la regla de Hund rigen el llenado de orbitales moleculares.
11. Las moléculas son estables si el número de electrones en los orbitales moleculares de enlace es mayor que el número de electrones de los orbitales moleculares de antienlace.
12. Los orbitales moleculares deslocalizados, en los cuales los electrones son libres de moverse alrededor de una molécula entera o de un grupo de átomos, están formados por electrones de orbitales *p* de átomos adyacentes. Los orbitales moleculares deslocalizados son una alternativa de las estructuras de resonancia para explicar las propiedades moleculares observadas.

Términos básicos

Capa de valencia, p. 410
Enlace pi (enlace π), p. 437
Enlace sigma (enlace σ), p. 437
Hibridación, p. 428
Modelo de la repulsión de los pares electrónicos de la capa de valencia (RPECV), p. 410
Molécula diatómica homonuclear, p. 445
Molécula no polar, p. 421
Molécula polar, p. 421
Momento dipolar (μ), p. 420
Orbital híbrido, p. 428
Orbital molecular, p. 440
Orbital molecular de antienlace, p. 440
Orbital molecular de enlace, p. 440
Orbital molecular deslocalizado, p. 449
Orbital molecular pi, p. 443
Orbital molecular sigma, p. 441
Orden de enlace, p. 444

Preguntas y problemas

Geometría molecular

Preguntas de repaso

10.1 ¿Cómo se define la geometría de una molécula y por qué es importante el estudio de la geometría molecular?

10.2 Dibuje la forma de una molécula triatómica lineal, una molécula plana trigonal que contenga cuatro átomos, una molécula tetraédrica, una molécula bipiramidal trigonal y una molécula octaédrica. Indique los ángulos de enlace en cada caso.

10.3 ¿Cuántos átomos están unidos directamente al átomo central en una molécula tetraédrica, en una molécula bipiramidal trigonal y en una molécula octaédrica?

10.4 Analice las características básicas del modelo de RPECV. Explique por qué la magnitud de la repulsión disminuye en el siguiente orden: par libre-par libre > par libre-par enlazante > par enlazante-par enlazante.

10.5 En la distribución bipiramidal trigonal, ¿por qué un par libre ocupa una posición ecuatorial en lugar de ocupar una posición axial?

10.6 La geometría del CH_4 podría ser plana cuadrada, con los cuatro átomos de H en los vértices de un cuadrado y el átomo de C en el centro del mismo. Dibuje esta geometría y compare su estabilidad con la geometría tetraédrica de la molécula del CH_4.

Problemas

10.7 Prediga la geometría de cada una de las siguientes especies, utilizando el modelo de RPECV: *a*) PCl_3, *b*) $CHCl_3$, *c*) SiH_4, *d*) $TeCl_4$.

10.8 Prediga la geometría de cada una de las siguientes especies: *a*) $AlCl_3$, *b*) $ZnCl_2$, *c*) $ZnCl_4^{2-}$.

10.9 Prediga la geometría de las siguientes moléculas, utilizando el método de RPECV: *a*) CBr_4, *b*) BCl_3, *c*) NF_3, *d*) H_2Se, *e*) NO_2^-.

10.10 Prediga la geometría de las siguientes moléculas y iones, utilizando el modelo de RPECV: *a*) CH_3I, *b*) ClF_3, *c*) H_2S, *d*) SO_3, *e*) SO_4^{2-}.

10.11 Prediga la geometría de las siguientes moléculas, utilizando el método de RPECV: *a*) $HgBr_2$, *b*) N_2O (la distribución de los átomos es NNO), *c*) SCN^- (la distribución de los átomos es SCN).

10.12 Prediga la geometría de los siguientes iones: *a*) NH_4^+, *b*) NH_2^-, *c*) CO_3^{2-}, *d*) ICl_2^-, *e*) ICl_4^-, *f*) AlH_4^-, *g*) $SnCl_5^-$, *h*) H_3O^+, *i*) BeF_4^{2-}.

10.13 Describa la geometría alrededor de cada uno de los tres átomos centrales en la molécula de CH_3COOH.

10.14 ¿Cuáles de las siguientes especies son tetraédricas? $SiCl_4$, SeF_4, XeF_4, CI_4, $CdCl_4^{2-}$.

Momento dipolar

Preguntas de repaso

10.15 Defina momento dipolar. ¿Cuáles son las unidades y el símbolo para el momento dipolar?

10.16 ¿Cuál es la relación entre el momento dipolar y el momento de enlace? ¿Cómo es posible que una molécula con momentos de enlace sea no polar?

10.17 Explique por qué un átomo no puede tener un momento dipolar permanente.

10.18 Explique por qué los enlaces de las moléculas de hidruro de berilio (BeH_2) son polares y, sin embargo, el momento dipolar de la molécula es cero.

Problemas

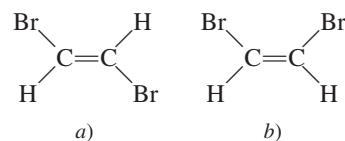
10.19 De acuerdo con la tabla 10.3 acomode las siguientes moléculas en orden creciente de momento dipolar: H_2O, H_2S, H_2Te, H_2Se.

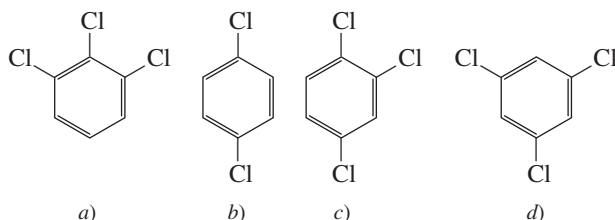
10.20 Los momentos dipolares de los halogenuros de hidrógeno disminuyen del HF al HI (vea la tabla 10.3). Explique esta tendencia.

10.21 Acomode las siguientes moléculas en orden creciente de momento dipolar: H_2O, CBr_4, H_2S, HF, NH_3, CO_2.

10.22 ¿La molécula de OCS tendrá un momento dipolar mayor o menor que el CS_2?

10.23 ¿Cuál de las siguientes moléculas tiene mayor momento dipolar?

a) (Br)(H)C=C(H)(Br)   *b*) (Br)(H)C=C(Br)(H)

10.24 Acomode los siguientes compuestos en orden creciente de momento dipolar:

a) *b*) *c*) *d*)

Teoría de enlace valencia

Preguntas de repaso

10.25 ¿Qué es la teoría de enlace valencia? ¿En qué se diferencia del concepto de Lewis sobre el enlace químico?

10.26 Utilice la teoría de enlace valencia para explicar el enlace en el Cl_2 y en el HCl. Muestre cómo se traslapan los orbitales atómicos para formar un enlace.

10.27 Dibuje una curva de energía potencial para la formación del enlace en F_2.

Hibridación

Preguntas de repaso

10.28 *a*) ¿Qué es la hibridación de orbitales atómicos? ¿Por qué es imposible que un átomo aislado exista en estado de hibridación? *b*) ¿Cuál es la diferencia entre un orbital híbrido y un orbital atómico puro? ¿Pueden participar en una hibridación dos orbitales 2*p* de un átomo para formar dos orbitales híbridos?

10.29 ¿Cuál es el ángulo entre dos orbitales híbridos del mismo átomo en cada uno de los siguientes casos? *a*) entre dos orbitales híbridos *sp*, *b*) entre dos orbitales híbridos sp^2, *c*) entre dos orbitales híbridos sp^3.

10.30 ¿Cómo se distingue un enlace sigma de un enlace pi?

Problemas

10.31 Describa el esquema de enlace de la molécula de AsH_3 en términos de hibridación.

10.32 ¿Cuál es la hibridación del Si en SiH_4 y en $H_3Si—SiH_3$?

10.33 Describa el cambio de hibridación (de haberlo) del átomo de Al en la siguiente reacción:

$$AlCl_3 + Cl^- \longrightarrow AlCl_4^-$$

10.34 Considere la reacción

$$BF_3 + NH_3 \longrightarrow F_3B—NH_3$$

Describa los cambios de hibridación (de haberlos) de los átomos de B y N como resultado de esta reacción.

10.35 ¿Qué orbitales híbridos utiliza el átomo de nitrógeno en cada una de las siguientes especies? *a*) NH_3, *b*) $H_2N—NH_2$, *c*) NO_3^-.

10.36 ¿Cuáles son los orbitales híbridos de los átomos de carbono en las siguientes moléculas?

a) $H_3C—CH_3$
b) $H_3C—CH═CH_2$
c) $CH_3—C≡C—CH_2OH$
d) $CH_3CH═O$
e) CH_3COOH

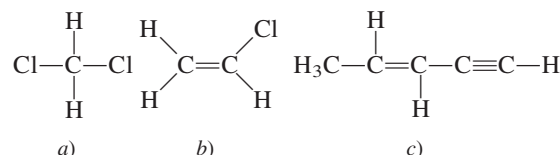
10.37 Especifique qué orbitales híbridos utiliza el átomo de carbono en cada una de las siguientes especies: *a*) CO, *b*) CO_2, *c*) CN^-.

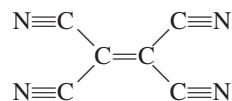
10.38 ¿Cuál es el estado de hibridación del átomo central de N en el ion azida, N_3^-? (Distribución de los átomos: NNN.)

10.39 La molécula de aleno $H_2C═C═CH_2$ es lineal (los tres átomos de C están en línea recta). ¿Cuáles son los estados de hibridación de los átomos de carbono? Dibuje un diagrama que muestre la formación de los enlaces sigma y los enlaces pi en el aleno.

10.40 Describa la hibridación del fósforo en el PF_5.

10.41 ¿Cuántos enlaces sigma y cuántos enlaces pi hay en cada una de las siguientes moléculas?

a) $Cl—CH_2—Cl$ (H—C(H)(Cl)—Cl) *b*) H(H)C═C(Cl)H *c*) $H_3C—CH═CH—C≡C—H$

10.42 ¿Cuántos enlaces pi y cuántos enlaces sigma hay en la molécula de tetracianoetileno?

$(N≡C)_2C═C(C≡N)_2$

10.43 Dé una fórmula de un catión compuesto por yodo y flúor en el que el átomo de yodo tenga hibridación sp^3d.

10.44 Dé la fórmula de un anión compuesto por yodo y flúor en el cual el átomo de yodo tenga hibridación sp^3d^2.

Teoría de orbitales moleculares

Preguntas de repaso

10.45 ¿Qué es la teoría de orbitales moleculares? ¿En qué se diferencia de la teoría de enlace valencia?

10.46 Defina los siguientes términos: orbital molecular de enlace, orbital molecular de antienlace, orbital molecular pi, orbital molecular sigma.

10.47 Dibuje un esquema de la forma de los siguientes orbitales moleculares: σ_{1s}, $\sigma^{\star}_{1s}$, π_{2p} y $\pi^{\star}_{2p}$. ¿Cómo se comparan sus energías?

10.48 Explique el significado del orden de enlace. ¿Puede utilizarse dicho orden para hacer comparaciones cuantitativas de las fuerzas de los enlaces químicos?

Problemas

10.49 Explique, en términos de orbitales moleculares, los cambios en la longitud internuclear H—H que ocurren cuando

el H_2^+ molecular se ioniza, primero a H_2 y después a H_2^{2+}.

10.50 La formación de H_2 a partir de sus átomos es un proceso energéticamente favorable. Sin embargo, en términos estadísticos, la probabilidad de que dos átomos de H reaccionen es inferior a 100%. Aparte de la consideración energética, ¿cómo podría explicarse esta observación, basándose en los espines electrónicos de los dos átomos de H?

10.51 Dibuje un diagrama de los niveles de energía de orbitales moleculares para cada una de las siguientes especies: He_2, HHe, He_2^+. Compare sus estabilidades relativas en función de orden de enlace. (Considere el HHe como una molécula diatómica con tres electrones.)

10.52 Disponga las siguientes especies en orden de estabilidad creciente: Li_2, Li_2^+, Li_2^-. Justifique la elección con un diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares.

10.53 Utilice la teoría de orbitales moleculares para explicar por qué no existe la molécula de Be_2.

10.54 Explique en términos de la teoría de orbitales moleculares, cuál de las siguientes especies tiene una longitud de enlace mayor: B_2 o B_2^+.

10.55 El acetileno (C_2H_2) tiene tendencia a perder dos protones (H^+) y formar el ion carburo (C_2^{2-}), el cual está presente en numerosos compuestos iónicos, como CaC_2 y MgC_2. Describa el diagrama de enlace en el ion C_2^{2-} en términos de la teoría de orbitales moleculares. Compare el orden de enlace del C_2^{2-} con el del C_2.

10.56 Compare la teoría de Lewis y la teoría de orbitales moleculares para el estudio de la molécula de oxígeno.

10.57 Explique por qué el orden de enlace de N_2 es mayor que el orden de enlace de N_2^+, y sin embargo el orden de enlace de O_2 es menor que el de O_2^+.

10.58 Compare las estabilidades relativas de las siguientes especies e indique sus propiedades magnéticas *es* decir, si son diamagnéticas o paramagnéticas): O_2, O_2^+, O_2^- (ion superóxido), O_2^{2-} (ion peróxido).

10.59 Utilice la teoría de orbitales moleculares para comparar las estabilidades relativas de F_2 y F_2^+.

10.60 Un enlace sencillo casi siempre es un enlace sigma, y un enlace doble casi siempre está formado por un enlace sigma y un enlace pi. Existen pocas excepciones para esta regla. Demuestre que las moléculas de B_2 y de C_2 constituyen ejemplos de estas excepciones.

Orbitales moleculares deslocalizados

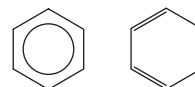
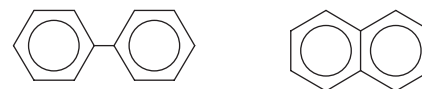
Preguntas de repaso

10.61 ¿En qué se diferencia un orbital molecular deslocalizado de un orbital molecular como el que se encuentra en H_2 o en C_2H_4? ¿Cuáles deben ser las condiciones mínimas (por ejemplo, número de átomos y tipos de orbitales) para formar un orbital molecular deslocalizado?

10.62 En el capítulo 9 vimos que el concepto de resonancia es útil para el estudio de especies como la molécula de benceno y el ion carbonato. ¿Cómo explica estas especies la teoría de orbitales moleculares?

Problemas

10.63 Tanto el etileno (C_2H_4) como el benceno (C_6H_6) contienen enlaces C═C. La reactividad del etileno es mayor que la del benceno. Por ejemplo, el etileno reacciona rápidamente con bromo molecular, en tanto que el benceno normalmente es inerte frente al bromo molecular y a muchos otros compuestos. Explique esta diferencia en reactividad.

10.64 Explique por qué el símbolo de la izquierda representa mejor las moléculas de benceno que el de la derecha.

10.65 Determine cuál de las siguientes moléculas tiene mayor deslocalización orbital y justifique la elección.

(*Sugerencia:* Ambas moléculas contienen dos anillos bencénicos. En el naftaleno, los dos anillos están fusionados. En el bifenilo los dos anillos están unidos a través de un enlace sencillo en torno al cual pueden girar ambos anillos.)

10.66 El fluoruro de nitronio (FNO_2) es muy reactivo químicamente. Los átomos de flúor y de oxígeno están unidos al átomo de nitrógeno. *a*) Escriba la estructura de Lewis para el FNO_2. *b*) Indique la hibridación del átomo de nitrógeno. *c*) Describa el enlace en términos de la teoría de orbitales moleculares. ¿Dónde espera que se formen orbitales moleculares deslocalizados?

10.67 Describa el enlace en el ion nitrato NO_3^- en términos de orbitales moleculares deslocalizados.

10.68 ¿Cuál es el estado de hibridación del átomo central de O en el O_3? Describa el enlace en el O_3 en términos de orbitales moleculares deslocalizados.

Problemas adicionales

10.69 ¿Cuál de las siguientes especies no es probable que tenga forma tetraédrica? *a*) $SiBr_4$, *b*) NF_4^+, *c*) SF_4, *d*) $BeCl_4^{2-}$, *e*) BF_4^-, *f*) $AlCl_4^-$.

10.70 Dibuje la estructura de Lewis del bromuro de mercurio(II). ¿Es una molécula lineal o angular? ¿Cómo se puede establecer su geometría?

10.71 Dibuje un esquema de los momentos de enlace y el momento dipolar resultante para las siguientes moléculas: H_2O, PCl_3, XeF_4, PCl_5, SF_6.

10.72 A pesar de que tanto el carbono como el silicio pertenecen al grupo 4A, casi no se conocen enlaces Si═Si. Proponga argumentos que expliquen la inestabilidad, en general, de los enlaces dobles silicio-silicio. (*Sugerencia:* Compare los radios atómicos del C y del Si en la figura 8.5. ¿Cuál es el efecto que tiene el mayor tamaño sobre la formación de los enlaces pi?)

10.73 Prediga la geometría del dicloruro de azufre (SCl_2) así como la hibridación del átomo de azufre.

10.74 El pentafluoruro de antimonio, SbF_5, reacciona con XeF_4 y con XeF_6 para formar los compuestos iónicos $XeF_3^+SbF_6^-$ y $XeF_5^+SbF_6^-$. Describa la geometría de los cationes y de los aniones en estos dos compuestos.

10.75 Dibuje la estructura de Lewis y proporcione la información que se solicita para cada una de las siguientes moléculas: *a*) BF_3. ¿Forma plana o no? *b*) ClO_3^-. ¿Forma plana o no? *c*) H_2O. Muestre la dirección resultante del momento dipolar. *d*) OF_2. ¿Es una molécula polar o no polar? *e*) NO_2. Proponga el ángulo del enlace ONO.

10.76 Prediga los ángulos de enlace de las siguientes moléculas: *a*) $BeCl_2$, *b*) BCl_3, *c*) CCl_4, *d*) CH_3Cl_2, *e*) Hg_2Cl_2 (distribución de los átomos ClHgHgCl), *f*) $SnCl_2$, *g*) H_2O_2, *h*) SnH_4.

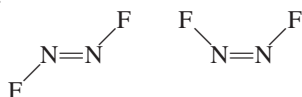
10.77 Compare brevemente las propuestas del modelo de RPECV y de la hibridación para el estudio de la geometría molecular.

10.78 Describa el estado de hibridación del arsénico en el pentafluoruro de arsénico (AsF_5).

10.79 Dibuje las estructuras de Lewis y proporcione la información que se solicita para las siguientes especies: *a*) SO_3. ¿Es una molécula polar o no polar? *b*) PF_3. ¿Es una molécula polar o no polar? *c*) F_3SiH. Muestre la dirección de la resultante del momento dipolar. *d*) SiH_3^-. ¿Tiene forma plana o piramidal? *e*) Br_2CH_2. ¿Es una molécula polar o no polar?

10.80 ¿Cuáles de las siguientes moléculas son lineales? ICl_2^-, IF_2^+, OF_2, SnI_2, $CdBr_2$.

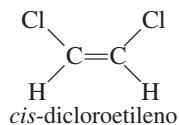
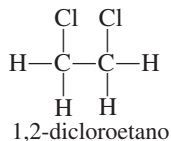
10.81 Dibuje la estructura de Lewis del ion $BeCl_4^{2-}$. Prediga su geometría y describa el estado de hibridación del átomo de Be.

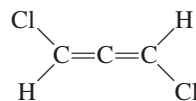
10.82 La molécula de N_2F_2 puede existir en alguna de las dos siguientes formas:

a) ¿Cuál es la hibridación del N en la molécula?

b) ¿Cuál estructura tiene momento dipolar?

10.83 El ciclopropano (C_3H_6) tiene forma de triángulo con un átomo de C unido a dos átomos de H y a otros dos átomos de C en cada vértice. El cubano (C_8H_8) tiene forma de cubo con un átomo de C unido a un átomo de H y a otros tres átomos de C en cada vértice. *a*) Dibuje las estructuras de Lewis de estas moléculas. *b*) Compare los ángulos CCC de estas moléculas con el que se predice para un átomo de C con hibridación sp^3. *c*) ¿Esperaría que fuera fácil obtener estas moléculas?

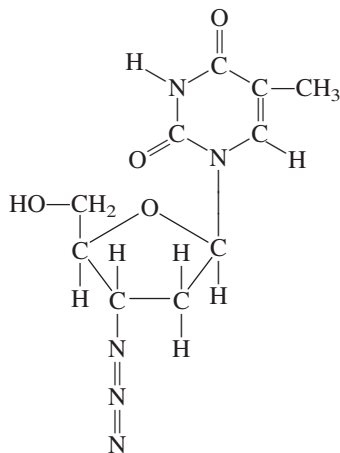
10.84 El compuesto 1,2-dicloroetano ($C_2H_4Cl_2$) es no polar, en tanto que el cis-dicloroetileno ($C_2H_2Cl_2$) tiene un momento dipolar:

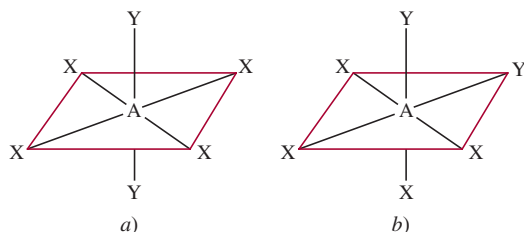
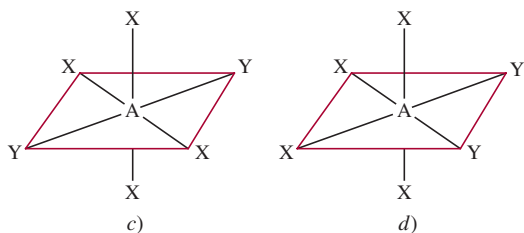
1,2-dicloroetano *cis*-dicloroetileno

La razón de esta diferencia es que los grupos unidos a través de enlaces sencillos pueden girar con respecto a cada uno, pero no hay rotación entre los grupos unidos por medio de enlaces dobles. Con base en consideraciones de enlace, explique por qué hay rotación en el 1,2-dicloroetano pero no en el *cis*-dicloroetileno.

10.85 ¿La siguiente molécula tiene momento dipolar?

(*Ayuda*: Vea la respuesta del problema 10.39.)

10.86 Los llamados gases de invernadero, que contribuyen al calentamiento global, tienen un momento dipolar o bien pueden tener forma angular o tener una forma distorsionada que tenga un momento dipolar. ¿Cuáles de los siguientes son gases de invernadero? N_2, O_2, O_3, CO, CO_2, NO_2, N_2O, CH_4, $CFCl_3$.

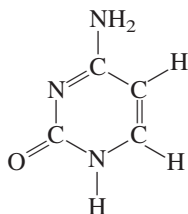
10.87 Explique por qué el ángulo de enlace del SO_2 es muy cercano a 120°, a pesar de que hay un par de electrones libres sobre el S.

10.88 La 3'-azido-3'-desoxitimidina, comúnmente conocida como AZT, es uno de los fármacos empleados para el tratamiento del síndrome de inmunodeficiencia adquirida (sida). ¿Cuáles son los estados de hibridación de los átomos de C y de N en esta molécula?

10.89 Las siguientes moléculas (AX_4Y_2) tienen geometría octaédrica. Agrupe las moléculas que son equivalentes entre sí.

a) *b*)

10.90 Los compuestos tetracloruro de carbono (CCl_4) y tetracloruro de silicio ($SiCl_4$) son semejantes en geometría y en hibridación. Sin embargo, el CCl_4 no reacciona con agua en tanto que el $SiCl_4$ sí. Explique la diferencia en su reactividad química. (*Ayuda*: Se cree que el primer paso de la reacción es la adición de una molécula de agua al átomo de Si en el $SiCl_4$.)

10.91 Escriba la configuración electrónica del B_2 en estado fundamental. ¿Es una molécula diamagnética o paramagnética?

10.92 ¿Cuáles son los estados de hibridación de los átomos de C y N en la siguiente molécula?

NH_2 — C, N, C, C, C, N, H, H, O, H

10.93 Utilice la teoría de orbitales moleculares para explicar la diferencia entre las energías de enlace de F_2 y F_2^- (vea el problema 9.110).

10.94 Después de leer la sección de Química en acción de la página 424, responda las siguientes preguntas: *a*) Si se desea asar una carne (de res o de cordero), ¿sería preferible utilizar un horno de microondas o uno convencional? *b*) El radar es una forma de localizar un objeto midiendo la dirección y el tiempo que tarda en regresar el eco desde el objeto hasta la fuente de microondas. ¿Podría funcionar el radar si las moléculas de oxígeno, nitrógeno y dióxido de carbono fueran moléculas polares? *c*) Durante las pruebas iniciales del radar, en el Canal Inglés, durante la Segunda Guerra Mundial, los resultados no fueron concluyentes a pesar de que el equipo no funcionaba mal. ¿Por qué? (*Ayuda*: En dicha región el clima por lo regular está brumoso.)

10.95 La forma alotrópica estable del fósforo es P_4, en la cual cada átomo de P está enlazado a los otros tres átomos de P. Dibuje una estructura de Lewis de esta molécula y describa su geometría. A altas temperaturas, el P_4 se disocia para formar moléculas de P_2 que contienen un enlace P═P. Explique por qué el P_4 es más estable que el P_2.

10.96 Consulte la tabla 9.4 y explique por qué la energía de disociación de enlace del Cl_2 es mayor que la del F_2. (*Sugerencia:* Las longitudes de enlace de F_2 y de Cl_2 son 142 pm y 199 pm, respectivamente.)

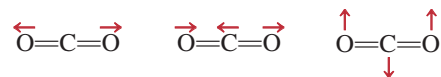
10.97 Utilice la teoría de orbitales moleculares para explicar el enlace en el ion azida (N_3^-). (La distribución de los átomos es NNN.)

10.98 Es posible calcular el carácter iónico del enlace de una molécula diatómica con la fórmula

$$\frac{\mu}{ed} \times 100\%$$

donde μ es el momento dipolar medido experimentalmente (en C m), e es la carga electrónica y d la longitud del enlace, en metros. (La cantidad ed es el momento dipolar hipotético para el caso en el que se complete la transferencia de un electrón desde el átomo menos electronegativo hacia el átomo más electronegativo.) Si el momento dipolar y la longitud de enlace del HF son 1.92 D y 91.7 pm, respectivamente, calcule el porcentaje de carácter iónico de la molécula.

10.99 Dibuje tres estructuras de Lewis para compuestos con la fórmula $C_2H_2F_2$. Indique cuáles de los compuestos son polares.

10.100 Los gases de invernadero absorben (y atrapan) la radiación infrarroja (calor) proveniente de la Tierra y contribuyen al calentamiento global. La molécula de un gas de invernadero puede tener un momento dipolar permanente o un momento dipolar cambiante durante su movimiento vibratorio. Considere tres de los modos vibracionales del dióxido de carbono

donde las flechas indican el movimiento de los átomos. (Durante un ciclo completo de vibración, los átomos se mueven hacia un extremo y después invierten su dirección hacia el otro.) ¿Cuál de las vibraciones anteriores es responsable de que el CO_2 se comporte como un gas de invernadero? ¿Cuáles de las siguientes moléculas pueden actuar como un gas de invernadero?: N_2, O_2, CO, NO_2 y N_2O.

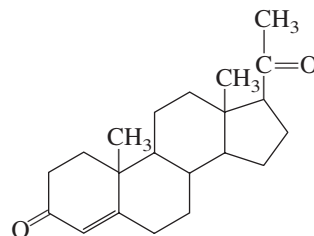
10.101 El tricloruro de aluminio ($AlCl_3$) es una molécula deficiente en electrones y tiene la tendencia a formar un dímero (una molécula formada por dos unidades de $AlCl_3$):

$$AlCl_3 + AlCl_3 \longrightarrow Al_2Cl_6$$

a) Dibuje una estructura de Lewis para el dímero. *b*) Describa el estado de hibridación del Al en el $AlCl_3$ y en el Al_2Cl_6. *c*) Esquematice la geometría del dímero. *d*) ¿Estas moléculas poseen un momento dipolar?

10.102 Las moléculas del *cis*-dicloroetileno y del *trans*-dicloroetileno mostradas en la página 422 se pueden interconvertir mediante calor o radiación. *a*) Comenzando con el *cis*-dicloroetileno, muestre que al rotar 180° el enlace C═C no sólo se romperá el enlace pi, sino que también dejará al enlace sigma intacto. Explique la formación del *trans*-dicloroetileno resultante de este proceso. (Trate la

rotación como dos rotaciones de 90°.) *b*) Explique la diferencia en las entalpías de enlace para el enlace pi (aproximadamente 270 kJ/mol) y el enlace sigma (alrededor de 350 kJ/mol). *c*) Calcule la mayor longitud de onda de la luz necesaria para llevar a cabo esta conversión.

10.103 La progesterona es la hormona responsable de las características sexuales femeninas. En la estructura común abreviada, cada punto donde las líneas se encuentran representa un átomo C, y la mayoría de los átomos H no se muestran. Dibuje la estructura completa de la molécula donde se muestren todos los átomos de C y H. Indique cuáles átomos de C tienen hibridación sp^2 y sp^3.

Problemas especiales

10.104 Para cada par listado aquí, determine cuál tiene una energía mayor de primera ionización y explique su elección: *a*) H o H_2, *b*) N o N_2, *c*) O u O_2, *d*) F o F_2.

10.105 La molécula del bencino (C_6H_4) es una especie muy reactiva. Se asemeja al benceno en que tiene un anillo de seis miembros de átomos de carbono. Dibuje una estructura de Lewis de la molécula y explique su alta reactividad.

10.106 Suponga que el fósforo, elemento del tercer periodo, forma una molécula diatómica, P_2, de una manera similar a como el nitrógeno forma N_2. *a*) Escriba la configuración electrónica para P_2. Utilice [Ne_2] para representar la configuración electrónica para los primeros dos periodos. *b*) Calcule su orden de enlace. *c*) ¿Cuáles son sus propiedades magnéticas (diamagnéticas o paramagnéticas)?

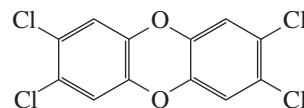
10.107 Considere una molécula de N_2 en su primer estado electrónico excitado, es decir, cuando un electrón del orbital molecular más alto ocupado se promueve al orbital molecular más bajo vacío. *a*) Identifique los orbitales moleculares implicados y dibuje un diagrama para mostrar la transición. *b*) Compare el orden de enlace y la longitud de enlace de N_2* con N_2, donde el asterisco denota la molécula excitada. *c*) ¿N_2* es diamagnética o paramagnética? *d*) Cuando N_2* pierde su exceso de energía y regresa al estado fundamental N_2, emite un fotón de una longitud de onda de 470 nm, el cual constituye una parte de las luces de la aurora. Calcule la diferencia de energía entre estos niveles.

10.108 Como se mencionó en el capítulo, la estructura de Lewis para el O_2 es

$$\ddot{\underset{..}{O}}=\ddot{\underset{..}{O}}$$

Utilice la teoría de orbitales moleculares para mostrar que la estructura en realidad corresponde a un estado excitado de la molécula de oxígeno.

10.109 Dibuje la estructura de Lewis de la cetena (C_2H_2O) y describa los estados de hibridación de los átomos de C. La molécula no contiene enlaces O—H. En diagramas separados, esquematice la formación de los enlaces sigma y pi.

10.110 El TCDD, o 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina, es un compuesto altamente tóxico

Obtuvo notoriedad considerable en 2004 cuando se le implicó en la conspiración de asesinato de un político ucraniano. *a*) Describa su geometría y establezca si la molécula tiene un momento dipolar. *b*) ¿Cuántos enlaces pi y sigma hay en la molécula?

10.111 Escriba la configuración electrónica del ion cianuro (CN^-). Nombre una molécula estable que sea isoelectrónica con este ion.

10.112 El monóxido de carbono (CO) es un compuesto venenoso debido a su capacidad de unirse con fuerza con el Fe^{2+} en la molécula de hemoglobina. Los orbitales moleculares del CO tienen el mismo orden de energía que los de la molécula de N_2. *a*) Dibuje una estructura de Lewis para el CO y asigne cargas formales. Explique por qué el CO tiene un momento dipolar muy pequeño, de 0.12 D. *b*) Compare el orden de enlace del CO con el de la teoría de orbitales moleculares. *c*) ¿Cuál de los átomos (C u O) es más probable que forme enlaces con el ion Fe^{2+} en la hemoglobina?

10.113 Las geometrías analizadas en este capítulo se prestan para explicar sencillamente los ángulos de enlace. La excepción es el tetraedro, debido a que sus ángulos de

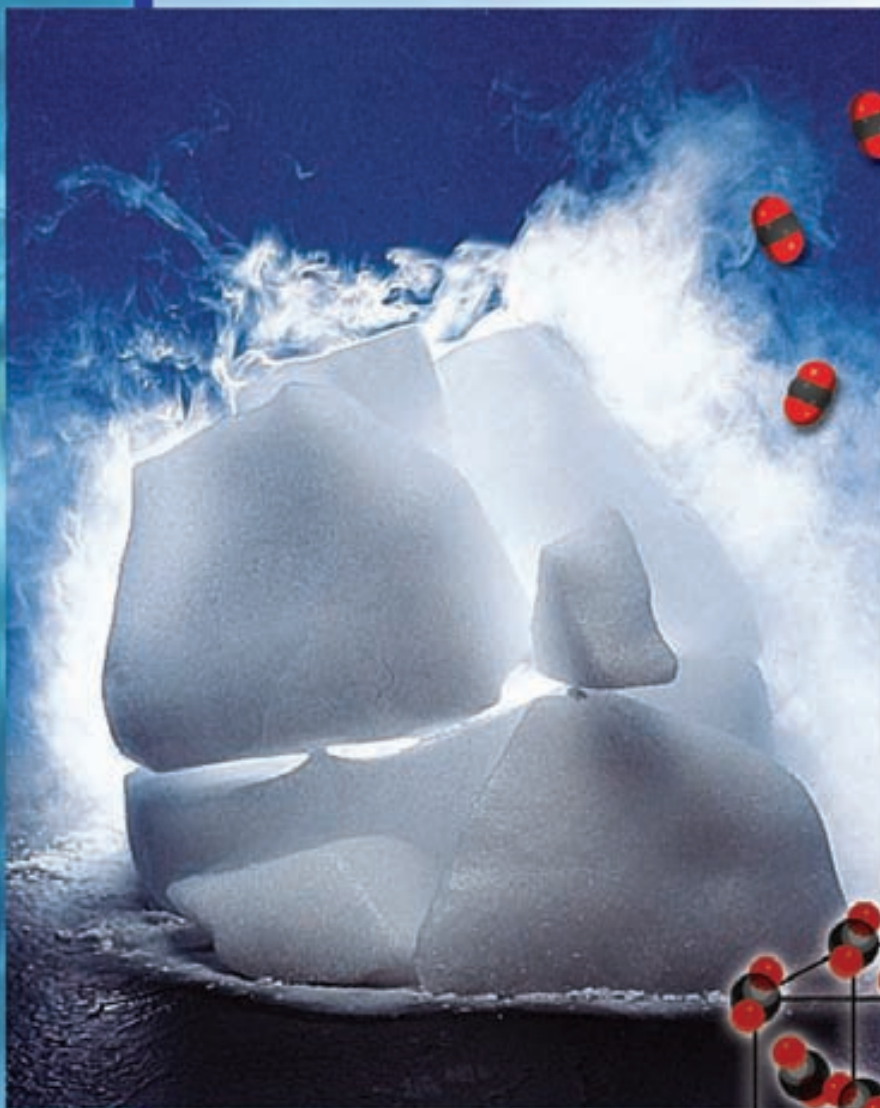
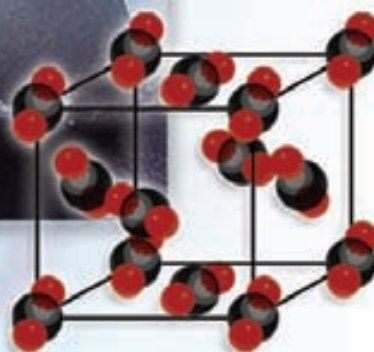
enlace son difíciles de visualizar. Considere la molécula de CCl_4, la cual tiene una geometría tetraédrica y es no polar. Igualando el momento de enlace de un enlace C—Cl particular con el momento de enlace resultante de los otros tres enlaces C—Cl en direcciones opuestas, muestre que los ángulos de los enlaces son iguales a 109.5°.

10.114 El subóxido de carbono (C_3O_2) es un gas incoloro de olor acre. ¿Posee un momento dipolar?

10.115 ¿Cuál de los iones siguientes posee un momento dipolar? *a*) ClF_2^+, *b*) ClF_2^-, *c*) IF_4^+, *d*) IF_4^-.

Respuestas a los ejercicios de práctica

10.1 *a*) Tetraédrica, *b*) lineal, *c*) plana trigonal. **10.2** No. **10.3** *a*) sp^3, *b*) sp^2. **10.4** sp^3d^2. **10.5** El átomo C tiene una hibridación *sp*. Forma un enlace sigma con el átomo de H y otro enlace sigma con el átomo de N. Los dos orbitales *p* sin hibridación en el átomo de C se utilizan para formar dos enlaces pi con el átomo de N. El par libre en el átomo de N se coloca en el orbital *sp*. **10.6** F_2^-.

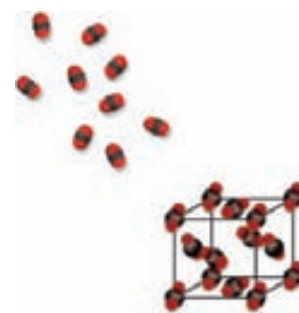
Fuerzas intermoleculares y líquidos y sólidos

En condiciones atmosféricas, el dióxido de carbono sólido (hielo seco) no se funde; sólo sublima. El modelo muestra una celda unitaria de dióxido de carbono (celda cúbica centrada en las caras) y moléculas de dióxido de carbono gaseoso.

11

Sumario

Avance del capítulo

- Comenzaremos este capítulo con la aplicación de la teoría cinética molecular a los líquidos y los sólidos, y se compararán sus propiedades con las de los gases. (11.1)
- Luego examinaremos los diferentes tipos de fuerzas intermoleculares, a saber, entre moléculas y entre iones y moléculas. También estudiaremos un tipo especial de interacción intermolecular denominada puente de hidrógeno que involucra al hidrógeno y elementos electronegativos como nitrógeno, oxígeno y flúor. (11.2)
- Observaremos que dos propiedades importantes de los líquidos, tensión superficial y viscosidad, se pueden entender en términos del concepto de las fuerzas intermoleculares. (11.3)
- Después estudiaremos el mundo de los sólidos y aprenderemos acerca de la naturaleza de los cristales y los tipos de empaquetamiento de esferas para formar las diferentes celdas unitarias. (11.4)
- Entenderemos que la mejor forma de determinar las dimensiones de una estructura cristalina es mediante la difracción de rayos X, la cual está basada en la dispersión de los rayos X mediante los átomos o moléculas de un cristal. (11.5)
- Los principales tipos de cristales son los iónicos, covalentes, moleculares y metálicos. El concepto de fuerzas intermoleculares ayudará a entender su estructura y propiedades físicas como la densidad, punto de fusión y conductividad eléctrica. (11.6)
- Aprenderemos que los sólidos también se presentan de manera amorfa, es decir, que carecen de una distribución ordenada tridimensional. Un ejemplo bien conocido de un sólido amorfo es el vidrio. (11.7)
- Después, estudiaremos los cambios de fase o transiciones entre gases, líquidos y sólidos. Veremos que el equilibrio dinámico entre el líquido y el vapor da origen al equilibrio presión de vapor. La energía requerida para la vaporización depende de la intensidad de las fuerzas intermoleculares. También aprenderemos que toda sustancia tiene una temperatura crítica por encima de la cual su vapor no se licua. Después examinaremos las transiciones de líquido a sólido y de sólido a vapor. (11.8)
- Los diferentes tipos de transiciones de fase se resumen en un diagrama de fases, el cual nos ayudará a entender las condiciones en las cuales una fase es estable y los cambios en la presión o la temperatura necesarios para provocar una transición de fase. (11.9)

Aunque vivimos inmersos en la mezcla de gases que conforman la atmósfera de la Tierra, estamos más familiarizados con el comportamiento de los líquidos y sólidos porque son más tangibles. A diario utilizamos agua y otros líquidos para beber, bañarnos, lavar y cocinar; también manipulamos materiales sólidos y los empleamos para sentarnos y vestirnos, entre otras cosas.

El movimiento molecular está más restringido en los líquidos que en los gases; en los sólidos, los átomos y las moléculas están aún más empacados. De hecho, en un sólido guardan posiciones bien definidas aunque pueden moverse un poco entre ellos. En este capítulo estudiaremos la estructura de los líquidos y sólidos, y algunas de las propiedades fundamentales de estos dos estados de la materia. También estudiaremos la naturaleza de las transiciones entre gases, líquidos y sólidos.

11.1 Teoría cinética molecular de líquidos y sólidos

En el capítulo 5 utilizamos la teoría cinética molecular para explicar el comportamiento de los gases en función del movimiento constante y aleatorio de sus moléculas. Las distancias entre las moléculas gaseosas son tan grandes (comparadas con su tamaño) que, a las temperaturas y presiones ordinarias (es decir, 25°C y 1 atm), no hay una interacción apreciable entre ellas. Debido a que en los gases hay mucho espacio vacío, es decir, espacio no ocupado por moléculas, los gases se comprimen con facilidad. Las fuerzas débiles que operan entre las moléculas de los gases también les permiten expandirse y llenar el volumen del recipiente que los contiene. Asimismo, el enorme espacio vacío entre los gases explica su baja densidad en condiciones normales.

Los líquidos y los sólidos son un caso distinto. La diferencia principal entre los estados condensados (líquidos y sólidos) y el estado gaseoso estriba en la distancia entre las moléculas. En los líquidos, las moléculas están tan juntas que hay muy poco espacio vacío; por ello son más difíciles de comprimir y, en condiciones normales, son mucho más densos que los gases. Las moléculas de los líquidos se mantienen juntas por uno o más tipos de fuerzas de atracción, las cuales estudiaremos en la siguiente sección. En este caso, las moléculas no escapan a las fuerzas de atracción y por ello los líquidos también tienen un volumen definido. Sin embargo, como las moléculas se mueven con libertad, un líquido puede fluir, derramarse y adoptar la forma del recipiente que lo contiene.

En un sólido, las moléculas ocupan una posición rígida y prácticamente no tienen libertad para moverse. Muchos sólidos tienen como característica un ordenamiento de largo alcance, es decir, sus moléculas están distribuidas en una configuración regular tridimensional. En un sólido hay aún menos espacio vacío que en un líquido. Por ello, los sólidos son casi incompresibles, y su forma y volumen están bien definidos. Con algunas excepciones (como la del agua, que es la más importante), la densidad de la forma sólida es mayor que la de la forma líquida para una sustancia dada. En una sustancia dada suelen coexistir los dos estados. El ejemplo más común es el de un cubo de hielo (sólido) flotando en un vaso de agua (líquido). Los químicos se refieren a las fases como los distintos estados de una sustancia presentes en un sistema. Una ***fase*** es *una parte homogénea de un sistema, y aunque está en contacto con otras partes del mismo, está separada de esas partes por un límite bien definido*. Así, el vaso de agua con hielo contiene tanto la fase sólida como la fase líquida del agua. En este capítulo aplicaremos el término "fase" a los cambios de estado de una sustancia, así como a los sistemas que contengan más de una fase de una sustancia. En la tabla 11.1 se registran algunas propiedades características de las tres fases de la materia.

TABLA 11.1 Propiedades características de los gases, líquidos y sólidos

Estado de la materia	Volumen/Forma	Densidad	Compresibilidad	Movimiento de moléculas
Gas	Adopta el volumen y la forma de su contenedor	Baja	Muy compresible	Movimiento muy libre
Líquido	Tiene un volumen definido pero adopta la forma de su contenedor	Alta	Sólo ligeramente compresible	Se deslizan entre sí libremente
Sólido	Tiene un volumen y posiciones fijas	Alta	Virtualmente incompresible	Vibran en torno a formas definidas

11.2 Fuerzas intermoleculares

Figura 11.1 Las moléculas que tienen un momento dipolar permanente tienden a alinearse con las polaridades opuestas en la fase sólida para lograr la atracción máxima.

Las ***fuerzas intermoleculares*** son *fuerzas de atracción entre las moléculas*. Estas fuerzas son las responsables del comportamiento no ideal de los gases, descrito en el capítulo 5. Ejercen aún más influencia en las fases condensadas de la materia, es decir, en los líquidos y los sólidos. A medida que desciende la temperatura de un gas disminuye la energía cinética promedio de sus moléculas. Así, a una temperatura suficientemente baja, las moléculas ya no tienen la energía necesaria para liberarse de la atracción de las moléculas vecinas. En este momento, las moléculas se agregan y forman pequeñas gotas de líquido. Esta transición de la fase gaseosa a la fase líquida se conoce como *condensación*.

A diferencia de las fuerzas intermoleculares, las ***fuerzas intramoleculares*** *mantienen juntos los átomos de una molécula*. (En el enlace químico, que estudiamos en los capítulos 9 y 10, participan fuerzas intramoleculares.) Estas fuerzas estabilizan a las moléculas individuales, en tanto que las fuerzas intermoleculares son las principales responsables de las propiedades macroscópicas de la materia (por ejemplo, punto de fusión y punto de ebullición).

Las fuerzas intermoleculares suelen ser más débiles que las intramoleculares; por ello, se necesita menos energía para evaporar un líquido que para romper los enlaces de sus moléculas. Por ejemplo, para evaporar 1 mol de agua en su punto de ebullición son suficientes alrededor de 41 kJ de energía; en cambio, para romper los dos enlaces O—H en 1 mol de moléculas de agua es necesario aplicar unos 930 kJ de energía. En general, los puntos de ebullición de las sustancias reflejan la magnitud de las fuerzas intermoleculares que actúan entre las moléculas. En el punto de ebullición se debe suministrar suficiente energía para vencer las fuerzas de atracción entre las moléculas a fin de que entren en la fase de vapor. Si se precisa más energía para separar las moléculas de la sustancia A que de la sustancia B es porque las moléculas de A están unidas por fuerzas intermoleculares más fuertes; por tanto, el punto de ebullición de A será mayor que el de B. El mismo principio se aplica también al punto de fusión de las sustancias. Por lo general, los puntos de fusión de las sustancias aumentan con la intensidad de las fuerzas intermoleculares.

Para comprender las propiedades de la materia condensada es necesario entender los diferentes tipos de fuerzas intermoleculares. Las *fuerzas dipolo-dipolo*, *dipolo-dipolo inducido* y las *fuerzas de dispersión* integran lo que los químicos denominan ***fuerzas de van der Waals***, nombradas así en reconocimiento al físico holandés Johannes van der Waals (vea la sección 5.8). Los iones y dipolos se atraen entre sí mediante fuerzas electrostáticas conocidas como fuerzas *ion-dipolo*, que *no* son fuerzas de van der Waals. El *puente* o *enlace de hidrógeno* es un tipo de interacción dipolo-dipolo particularmente fuerte. Dado que sólo unos pocos elementos participan en la formación del puente de hidrógeno, éste se trata como una categoría aparte. Según la fase de una sustancia, la naturaleza de los enlaces químicos y los tipos de elementos que la componen, en la atracción total entre las moléculas pueden actuar distintos tipos de interacciones, como veremos en seguida.

Fuerzas dipolo-dipolo

Las ***fuerzas dipolo-dipolo*** son las *fuerzas de atracción entre moléculas polares*, es decir, entre moléculas que poseen momentos dipolares (vea la sección 10.2). Su origen es electrostático y se pueden entender en función de la ley de Coulomb. A mayor momento dipolar mayor será la fuerza. La figura 11.1 muestra la orientación de moléculas polares en un sólido. En los líquidos, las moléculas polares no están unidas de manera tan rígida como en un sólido, pero tienden a alinearse de tal manera que, en promedio, las interacciones de atracción son máximas.

Fuerzas ion-dipolo

La ley de Coulomb también explica las ***fuerzas ion-dipolo,*** las cuales *atraen entre sí a un ion (ya sea un catión o un anión) y a una molécula polar* (figura 11.2). La intensidad de esta in-

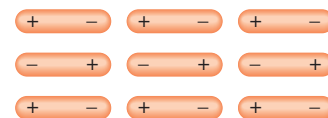
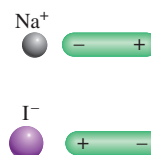



Figura 11.2 Dos tipos de interacción ion-dipolo.

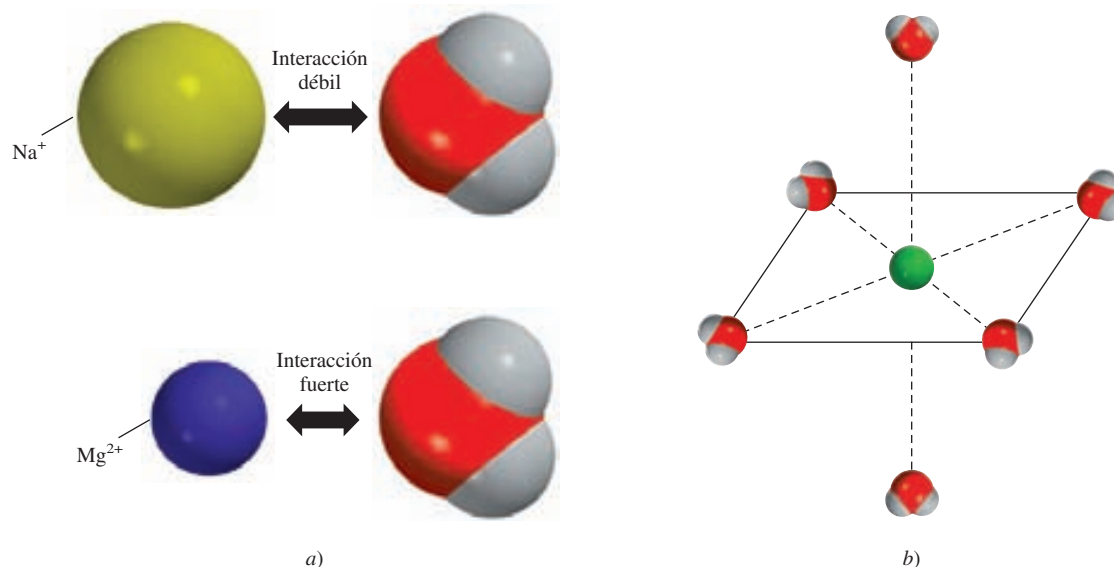



Figura 11.3 *a*) Interacción de una molécula de agua con un ion Na^+ y con un ion Mg^{2+}. *b*) En disolución acuosa, los iones metálicos por lo general están rodeados por seis moléculas de agua en una distribución octaédrica.

teracción depende de la carga y tamaño del ion así como de la magnitud del momento dipolar y del tamaño de la molécula. Las cargas en los cationes están más concentradas porque estos iones suelen ser más pequeños que los aniones. En consecuencia, con una carga de igual magnitud, un catión experimenta una interacción más fuerte con los dipolos que un anión.

La hidratación, analizada en la sección 4.1, es un ejemplo de interacción ion-dipolo. El calor de hidratación (vea la página 259) es el resultado de la interacción favorable entre los cationes y aniones de un compuesto iónico con el agua. La figura 11.3 muestra la interacción ion-dipolo entre los iones Na^+ y Mg^{2+} con una molécula de agua, la cual tiene un gran momento dipolar (1.87 D). Como el ión Mg^{2+} tiene una carga más alta y un radio iónico más pequeño (78 pm) en relación con el ion Na^+ (98 pm), su interacción con las moléculas de agua es más fuerte. (En realidad cada ion en disolución está rodeado por varias moléculas de agua). En consecuencia, los calores de hidratación para los iones Na^+ y Mg^{2+} son –405 kJ/mol y –1926 kJ/mol, respectivamente.[1] Existen diferencias semejantes para los aniones con cargas y tamaños diferentes.

a)

Catión
Dipolo inducido
b)

Dipolo
Dipolo inducido
c)

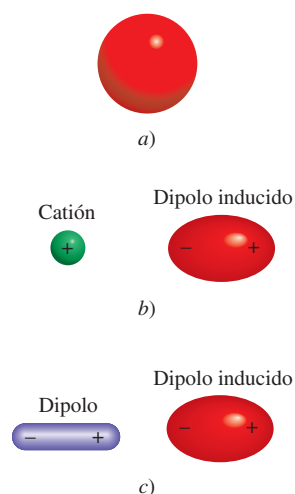



Figura 11.4 *a*) Distribución esférica de la carga en un átomo de helio. *b*) Distorsión ocasionada por el acercamiento de un catión. *c*) Distorsión ocasionada por el acercamiento de un dipolo.

Fuerzas de dispersión

¿Qué fuerzas de atracción se establecen entre las sustancias no polares? Para contestar esta pregunta, analice el esquema de la figura 11.4. Si un ion o una molécula polar se acerca a un átomo (o una molécula no polar), la distribución electrónica del átomo (o molécula) se distorsiona por la fuerza que ejerce el ion o la molécula polar, dando lugar a una clase de dipolo. Se dice que el dipolo del átomo (o molécula no polar) es un ***dipolo inducido*** porque la *separación de sus cargas positiva y negativa se debe a la proximidad de un ion o una molécula polar*. La interacción atractiva entre un ion y el dipolo inducido se conoce como *interacción ion-dipolo inducido*, en tanto que la atracción entre una molécula polar y el dipolo inducido se conoce como *interacción dipolo-dipolo inducido*.

La probabilidad de inducir un momento dipolar depende no sólo de la carga del ion o de la fuerza del dipolo, sino también de la *polarizabilidad* del átomo o molécula, es decir, de qué tan fácil se distorsiona la distribución electrónica del átomo (o molécula). En general, un átomo o molécula tiende a ser más polarizable a medida que aumenta el número de electrones

[1] No es posible medir de manera directa el calor de hidratación de los iones individuales, pero se pueden realizar estimaciones confiables.

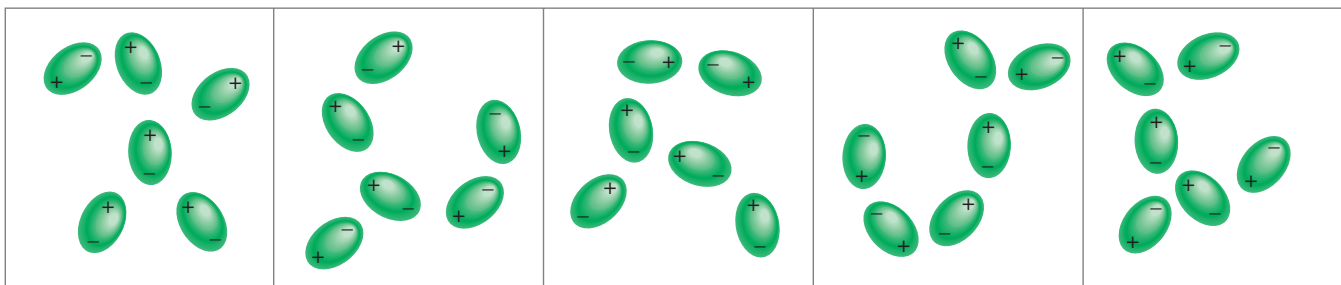



Figura 11.5 Interacción entre dipolos inducidos. Estos patrones existen tan sólo momentáneamente; al instante siguiente, se distribuyen de otra forma. Este tipo de interacción es responsable de la condensación de los gases no polares.

y se hace más difusa la nube electrónica. Por *nube difusa* se entiende una nube electrónica que se distribuye en un volumen considerable, de tal forma que los electrones no están fuertemente unidos al núcleo.

El carácter polarizable de los gases que contienen átomos o moléculas no polares (por ejemplo, He y N_2) les permite condensarse. En un átomo de helio, los electrones se mueven a cierta distancia del núcleo. En un instante cualquiera los átomos pueden tener un momento dipolar generado por las posiciones específicas de los electrones. Este momento dipolar se denomina *dipolo instantáneo* porque dura sólo una pequeña fracción de segundo. En otro instante, los electrones cambian de posición y el átomo tiene un nuevo dipolo instantáneo, y así sucesivamente. Sin embargo, en un tiempo promedio (el tiempo que toma medir un momento dipolar), el átomo no tiene momento dipolar porque los dipolos instantáneos se cancelan entre sí. En un conjunto de átomos de He, es posible que el dipolo instantáneo de un solo átomo induzca un dipolo en cada uno de sus átomos vecinos (figura 11.5). En el siguiente instante, un dipolo instantáneo distinto puede crear dipolos temporales en los átomos de He que lo rodean. El punto importante es que este tipo de interacción produce ***fuerzas de dispersión***, es decir, *fuerzas de atracción que se generan a partir de los dipolos temporales inducidos en los átomos o moléculas*. A temperaturas muy bajas (y a velocidades atómicas reducidas), las fuerzas de dispersión son lo bastante fuertes para mantener unidos a los átomos de He y hacer que el gas se condense. Esto también explica la atracción entre moléculas no polares.

En 1930, Fritz London[2] ofreció una interpretación de los dipolos temporales desde el punto de vista de la mecánica cuántica. London demostró que la magnitud de esta fuerza de atracción es directamente proporcional al grado de polarización del átomo o molécula. Como se esperaría, las fuerzas de dispersión pueden ser muy débiles. Esto es válido para el helio, que tiene un punto de ebullición de sólo 4.2 K o –269°C. (Observe que el helio tiene sólo dos electrones fuertemente unidos en el orbital 1*s*. En consecuencia, el átomo de helio es poco polarizable.)

Por simplicidad utilizamos el término “fuerzas intermoleculares”, tanto para átomos como para moléculas.

Las fuerzas de dispersión aumentan con la masa molar. Como las moléculas con mayor masa molar suelen tener más electrones, las fuerzas de dispersión aumentan con el número de electrones. Además, una mayor masa molar a menudo refleja un átomo más grande, y es más fácil alterar su distribución electrónica porque el núcleo atrae con menos fuerza a los electrones externos. En la tabla 11.2 se comparan los puntos de fusión de sustancias afines formadas por moléculas no polares. Como es de esperar, el punto de fusión aumenta con el número de electrones en la molécula. Dado que todas estas moléculas son no polares, las únicas fuerzas intermoleculares de atracción presentes son las fuerzas de dispersión.

TABLA 11.2
Puntos de fusión de compuestos no polares semejantes

Compuesto	Punto de fusión (°C)
CH_4	–182.5
CF_4	–150.0
CCl_4	– 23.0
CBr_4	90.0
CI_4	171.0

[2] Fritz London (1900-1954). Físico alemán. London fue un físico teórico cuyo principal trabajo se basó en la superconductividad en helio líquido.

En muchos casos, las fuerzas de dispersión son comparables o incluso mayores que las fuerzas dipolo-dipolo que existen entre las moléculas polares. Para tomar como ejemplo un caso extremo, se comparan los puntos de ebullición de CH_3F (–78.4°C) y de CCl_4 (76.5°C). Aunque el momento dipolar de CH_3F es de 1.8 D, hierve a una temperatura mucho más baja que el CCl_4, una molécula no polar. El CCl_4 hierve a mayor temperatura sólo porque contiene más electrones. Por consiguiente, las fuerzas de dispersión entre las moléculas del CCl_4 son más fuertes que la suma de las fuerzas de dispersión y las fuerzas dipolo-dipolo que existen entre las moléculas de CH_3F. (Recuerde que las fuerzas de dispersión existen entre especies de todo tipo, ya sean neutras, con carga neta, polares o no polares.)

El ejemplo 11.1 muestra que si se conocen los tipos de especies presentes, es fácil determinar qué tipo de fuerzas intermoleculares existen entre ellas.

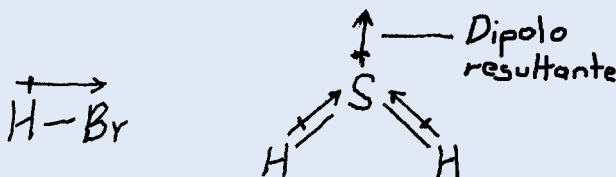
EJEMPLO 11.1

¿Qué tipos de fuerzas intermoleculares existen entre los siguientes pares? *a*) HBr y H_2S, *b*) Cl_2 y CBr_4, *c*) I_2 y NO_3^- y d) NH_3 y C_6H_6.

Estrategia Clasifique las especies en tres categorías: iónica, polar (que posee un momento dipolar) y no polar. Recuerde que existen fuerzas de dispersión entre *todas* las especies.

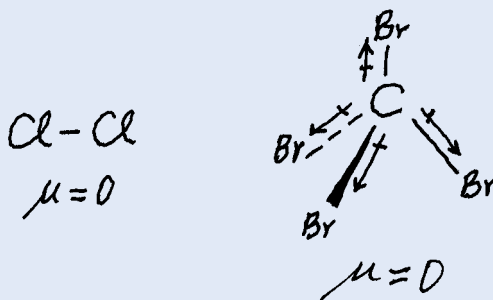
Solución *a*) Tanto el HBr como el H_2S son moléculas polares

H—Br

Dipolo resultante

Por tanto, las fuerzas intermoleculares presentes son fuerzas dipolo-dipolo, así como fuerzas de dispersión.

b) Tanto el Cl_2 como el CBr_4 son moléculas no polares, de manera que entre ellas sólo existen fuerzas de dispersión.

Cl–Cl
$\mu = 0$

$\mu = 0$

c) El I_2 es una molécula diatómica homonuclear y por tanto es no polar, así que las fuerzas entre ella y el ion NO_3^- son fuerzas del tipo ion-dipolo inducido y fuerzas de dispersión.

d) El NH_3 es polar y el C_6H_6 es no polar. Entre estas especies se establecen fuerzas del tipo dipolo-dipolo inducido y fuerzas de dispersión.

Problema similar: 11.10.

Ejercicio de práctica Señale el (los) tipo(s) de fuerzas intermoleculares que existen entre las moléculas (o unidades básicas) en cada una de las siguientes especies: *a*) LiF, *b*) CH_4 y *c*) SO_2.

Figura 11.6 Puntos de ebullición de los compuestos con hidrógeno de los elementos de los grupos 4A, 5A, 6A y 7A. A pesar de que normalmente esperamos que el punto de ebullición se incremente a medida que se desciende en un grupo, podemos observar que tres compuestos (NH_3, H_2O y HF) se comportan de manera diferente. Esta anomalía se puede explicar en términos del puente de hidrógeno intermolecular.

El puente de hidrógeno

Normalmente, los puntos de ebullición de una serie de compuestos similares que contienen elementos del mismo grupo periódico se incrementan con la masa molar. Este incremento en el punto de ebullición se debe al aumento en las fuerzas de dispersión de moléculas con más electrones. Los compuestos con hidrógeno de los elementos del grupo 4A siguen esta tendencia, como se puede apreciar en la figura 11.6. El compuesto más ligero, CH_4, tiene el punto de ebullición más bajo, y el compuesto más pesado, SnH_4, tiene el punto de ebullición más alto. No obstante, los compuestos con hidrógeno de los elementos de los grupos 5A, 6A y 7A no siguen esta tendencia. En cada una de estas series, el compuesto más ligero (NH_3, H_2O y HF) tiene el punto de ebullición más alto, lo contrario a lo esperado considerando la masa molar. Esta observación debe implicar que existen atracciones intermoleculares más fuertes en el NH_3, H_2O y HF, en comparación con otras moléculas de los mismos grupos. De hecho, este tipo particularmente fuerte de atracción intermolecular se denomina **puente (o *enlace*) *de hidrógeno***, el cual es *un tipo especial de interacción dipolo-dipolo entre el átomo de hidrógeno de un enlace polar, como N—H, O—H o F—H, y un átomo electronegativo de O, N o F*. Esta interacción se escribe como

$$\text{A—H} \cdots \text{B} \quad \text{o} \quad \text{A—H} \cdots \text{A}$$

Los tres elementos más electronegativos que participan en puentes de hidrógeno.

A y B representan O, N o F; A—H es una molécula o parte de una molécula, y B es parte de otra molécula; la línea punteada representa al enlace de hidrógeno. Los tres átomos casi siempre están situados en línea recta, pero el ángulo AHB (o AHA) puede desviarse de la linealidad hasta 30°. Observe que los átomos de O, N y F poseen al menos un par de electrones libres capaces de interactuar con el átomo de hidrógeno en el enlace de hidrógeno.

La energía promedio de un puente de hidrógeno es demasiado grande para una interacción dipolo-dipolo (más de 40 kJ/mol). Por esta razón, los puentes de hidrógeno tienen un fuerte efecto en la estructura y propiedades de muchos compuestos. La figura 11.7 muestra varios ejemplos de puentes de hidrógeno.

La fuerza de un puente de hidrógeno es determinada por la interacción coulómbica entre el par libre de electrones del átomo electronegativo y el núcleo de hidrógeno. Por ejemplo,

$H-\ddot{O}(H): \cdots H-\ddot{O}(H):$ $H-N(H)(H): \cdots H-N(H)(H):$ $H-\ddot{O}(H): \cdots H-N(H)(H):$

$H-N(H)(H): \cdots H-\ddot{O}(H):$ $H-\ddot{F}: \cdots H-N(H)(H):$ $H-N(H)(H): \cdots H-\ddot{F}:$

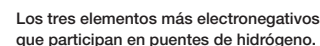
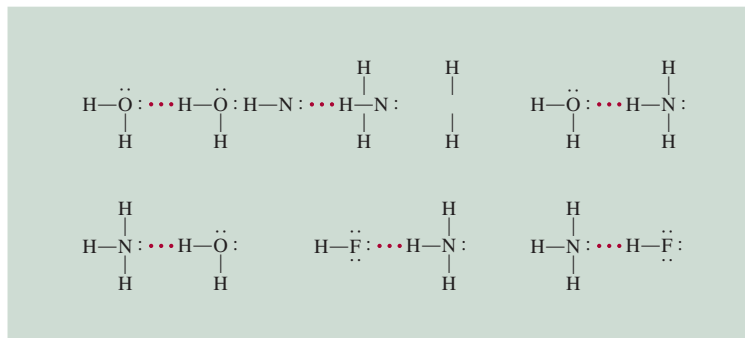
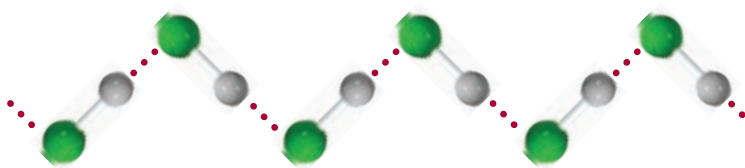



Figura 11.7 Puentes de hidrógeno en el agua, amoniaco y fluoruro de hidrógeno. Las líneas sólidas representan los puentes covalentes, las líneas punteadas representan los puentes de hidrógeno.

el flúor es más electronegativo que el oxígeno, por lo que esperaríamos que los puentes de hidrógeno en el HF líquido fueran más fuertes que en el H_2O. En la fase líquida las moléculas de HF forman cadenas en zigzag:

El HF tiene un punto de ebullición menor que el del agua porque cada molécula de H_2O toma parte en *cuatro* puentes de hidrógeno intermoleculares. Por tanto, las fuerzas que mantienen unidas a las moléculas de H_2O son más fuertes que en el HF. En la sección 11.3 volveremos a analizar esta importante propiedad del agua. El ejemplo 11.2 muestra el tipo de especies capaces de formar puentes de hidrógeno con el agua.

EJEMPLO 11.2

¿Cuáles de las siguientes especies pueden formar puentes de hidrógeno con el agua? CH_3OCH_3, CH_4, F^-, HCOOH, Na^+.

Estrategia Una especie puede formar puentes de hidrógeno con el agua si contiene uno de tres elementos electronegativos (F, O o N) o tiene un átomo de H enlazado a uno de esos tres elementos.

Solución No hay elementos electronegativos (F, O o N) en CH_4 o en Na^+; por tanto, sólo las especies CH_3OCH_3, F^- y HCOOH pueden formar puentes de hidrógeno con el agua.

El HCOOH forma puentes de hidrógeno con dos moléculas de H_2O.

$H-C(=\ddot{O}: \cdots H-\ddot{O}-H)-O-H \cdots :\ddot{O}(H)H$ $:\ddot{F}:^- \cdots H-\ddot{O}:(H)$ $H_3C-\ddot{O}(CH_3): \cdots H-\ddot{O}:(H)$

Verificación Observe que el HCOOH (ácido fórmico) puede formar puentes de hidrógeno con el agua de dos formas diferentes.

Problema similar: 11.12.

Ejercicio de práctica ¿Cuáles de las siguientes especies pueden formar puentes de hidrógeno entre sí? *a*) H_2S, *b*) C_6H_6, *c*) CH_3OH.

Revisión de conceptos

¿Cuál de los siguientes compuestos es más probable que exista como líquido a temperatura ambiente?: etano (C_2H_6), hidracina (N_2H_4), fluorometano (CH_3F).

Las fuerzas intermoleculares analizadas hasta aquí son fuerzas de atracción. Sin embargo, se debe tener en cuenta que entre las moléculas también hay fuerzas de repulsión. En consecuencia, cuando dos moléculas entran en contacto, la repulsión entre sus electrones y núcleos entra en juego. La magnitud de las fuerzas de repulsión aumenta muy rápido a medida que disminuye la distancia que separa las moléculas en una fase condensada. A esto se debe que los líquidos y sólidos sean muy difíciles de comprimir. En esas fases las moléculas ya están muy juntas y se resisten a que se les comprima aún más.

Figura 11.8 Acción de fuerzas intermoleculares sobre una molécula en la capa superficial de un líquido y en la región interna del mismo.

11.3 Propiedades de los líquidos

Las fuerzas intermoleculares determinan varias de las características estructurales y propiedades de los líquidos. En esta sección veremos dos fenómenos comunes relacionados con los líquidos: la tensión superficial y la viscosidad. Más tarde analizaremos la estructura y propiedades del agua.

Tensión superficial

Las moléculas que se encuentran en el seno de un líquido son atraídas en todas direcciones por las fuerzas intermoleculares; no hay tendencia hacia una dirección única. Sin embargo, las moléculas de la superficie son atraídas hacia abajo y hacia los lados por otras moléculas, pero no hacia arriba de la superficie (figura 11.8). En consecuencia, estas atracciones intermoleculares tienden a atraer esas moléculas hacia el líquido, lo que ocasiona que la superficie se tense como si fuera una película elástica. Entre las moléculas polares del agua y, digamos, las moléculas no polares de una cera para autos, la atracción es mínima o nula, por lo que las gotas de agua adoptan la forma de una pequeña cuenta esférica porque de esta manera se minimiza el área superficial de un líquido. La superficie cerosa de una manzana húmeda también produce el mismo efecto (figura 11.9).

La tensión superficial del agua permite a muchos insectos "caminar" sobre ella.

La tensión superficial es una medida de la fuerza elástica que existe en la superficie de un líquido. La ***tensión superficial*** es *la cantidad de energía necesaria para estirar o aumentar la superficie de un líquido por unidad de área* (por ejemplo, por 1 cm^2). Los líquidos que tienen fuerzas intermoleculares grandes también poseen tensiones superficiales altas. Como consecuencia de los puentes de hidrógeno, el agua tiene una tensión superficial mucho mayor que la de la mayoría de los líquidos.

La *acción capilar* es otro ejemplo de tensión superficial. La figura 11.10*a*) muestra el agua que sube espontáneamente en un tubo capilar cuando una delgada película de agua se adhiere a las paredes del tubo de vidrio. La tensión superficial del agua hace que esta película se contraiga y obligue al agua a elevarse hacia la parte superior del tubo. La capilaridad es el resultado de dos tipos de fuerzas. Una de ellas es la ***cohesión***, o *atracción intermolecular entre moléculas semejantes* (en este caso, las moléculas de agua); la otra fuerza, conocida como ***adhesión***, es *una atracción entre moléculas distintas*, como las del agua y las del tubo de vidrio. Si la adhesión es más fuerte que la cohesión, como sucede en la figura 11.10*a*), el contenido del tubo será impulsado hacia arriba. Este proceso continúa hasta que la fuerza adhesiva se contrarresta por el peso del agua en el tubo. Sin embargo, esta acción no es universal entre los líquidos, como se muestra en la figura 11.10*b*) para el mercurio. En éste, la cohesión es mayor que la adhesión entre el mercurio y el vidrio, de manera que cuando un tubo capilar se sumerge en este líquido, lo que sucede es una depresión o disminución del nivel del mercurio, es decir, la altura del líquido en el tubo capilar está por debajo de la superficie del mercurio.

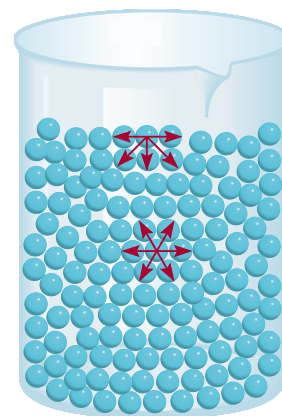
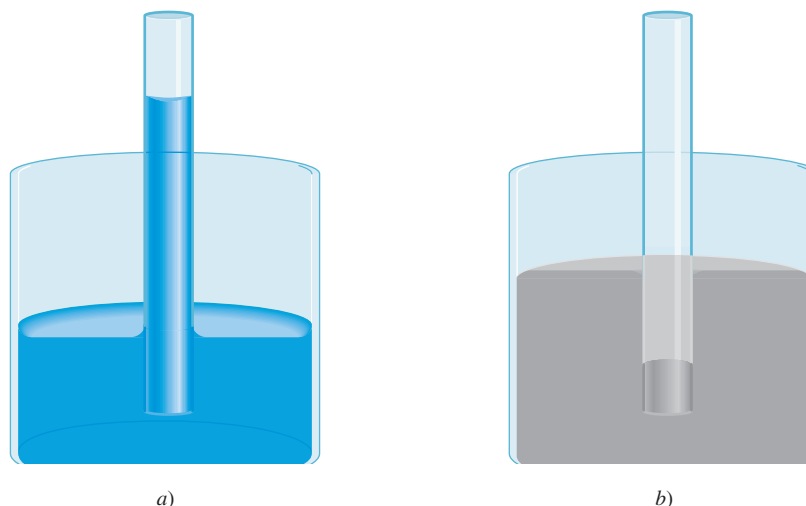



Figura 11.9 Aspecto de las gotas de agua sobre la superficie cerosa de una manzana.

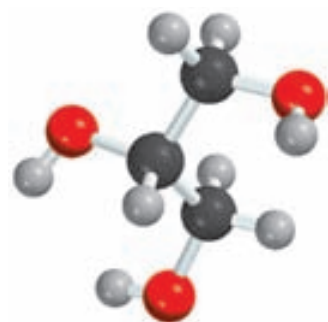
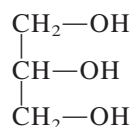
a)

b)

Figura 11.10 *a*) Cuando la adhesión es más fuerte que la cohesión, el líquido (por ejemplo, el agua) sube por el tubo capilar. *b*) Cuando la cohesión es mayor que la adhesión, como en el caso del mercurio, se observa una depresión del líquido en el tubo capilar. Observe que el menisco del tubo del agua es cóncavo, o redondeado hacia abajo, en tanto que el del tubo del mercurio es convexo, o redondeado hacia arriba.

Viscosidad

La expresión "lento como melaza en enero" proviene de otra propiedad física de los líquidos conocida como viscosidad. La ***viscosidad*** es una *medida de la resistencia de los líquidos a fluir*. Cuanto más viscoso es un líquido, más lento es su flujo. La viscosidad de un líquido suele disminuir con el aumento de la temperatura; por esta razón la melaza caliente fluye más rápido que cuando está fría.

Los líquidos con fuerzas intermoleculares fuertes son más viscosos que los que tienen fuerzas intermoleculares débiles (tabla 11.3). El agua tiene mayor viscosidad que muchos otros líquidos por su capacidad para formar puentes de hidrógeno. Cabe hacer notar que la viscosidad del glicerol es mucho mayor que la de otros líquidos que se muestran en la tabla 11.3. El glicerol tiene la siguiente estructura

$$\begin{array}{l} CH_2\text{—}OH \\ | \\ CH\text{—}OH \\ | \\ CH_2\text{—}OH \end{array}$$

El glicerol es un líquido claro, inodoro y con la consistencia de un jarabe que se utiliza para fabricar explosivos, tintas y lubricantes.

Como el agua, el glicerol también es capaz de formar puentes de hidrógeno. Cada molécula de glicerol tiene tres grupos —OH que pueden participar en puentes de hidrógeno con otras

TABLA 11.3 Viscosidad de algunos líquidos comunes a 20°C

Líquido	Viscosidad ($N\ s/m^2$)*
Acetona (C_3H_6O)	3.16×10^{-4}
Benceno (C_6H_6)	6.24×10^{-4}
Sangre	4×10^{-3}
Tetracloruro de carbono (CCl_4)	9.69×10^{-4}
Éter dietílico ($C_2H_5OC_2H_5$)	2.33×10^{-4}
Etanol (C_2H_5OH)	1.20×10^{-3}
Glicerol ($C_3H_8O_3$)	1.49
Mercurio (Hg)	1.55×10^{-3}
Agua (H_2O)	1.01×10^{-3}

* Las unidades del SI de la viscosidad son newton-segundo por metro cuadrado.

moléculas de glicerol. Además, debido a su forma, las moléculas tienden más a entrelazarse que a deslizarse, como lo hacen las moléculas de líquidos menos viscosos. Estas interacciones contribuyen a su elevada viscosidad.

Revisión de conceptos

¿Por qué se aconseja a los automovilistas a que usen aceites más viscosos para sus máquinas en el verano y menos viscosos en el invierno?

Estructura y propiedades del agua

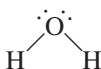
Si el agua no tuviera la capacidad de formar puentes de hidrógeno, sería un gas a temperatura ambiente.

El agua es una sustancia tan común en la Tierra que casi siempre se menosprecia su naturaleza única. El agua participa en todos los procesos vitales. Es un magnífico disolvente para muchos compuestos iónicos, así como para otras sustancias que son capaces de formar puentes de hidrógeno con el agua.

Como se aprecia en la tabla 6.2, el agua tiene un calor específico elevado. La razón de ello es que para elevar la temperatura del agua (es decir, para aumentar la energía cinética promedio de sus moléculas), primero se deben romper muchos puentes de hidrógeno intermoleculares. Por ello, absorbe una gran cantidad de calor mientras que su temperatura sólo aumenta ligeramente. Lo opuesto también es cierto: el agua puede proporcionar mucho calor con sólo una ligera disminución de su temperatura. Por esta razón, las enormes cantidades de agua que se encuentran en nuestros lagos y océanos moderan de manera eficaz el clima de las zonas circundantes al absorber calor en el verano y proporcionar calor en invierno, únicamente mediante pequeños cambios en su temperatura.

La propiedad más sobresaliente del agua es que su forma sólida es menos densa que su forma líquida: el hielo flota en la superficie del agua líquida. Casi todas las demás sustancias tienen mayor densidad en el estado sólido que en el estado líquido (figura 11.11).

Para comprender por qué el agua es distinta, debemos examinar la estructura electrónica de la molécula de H_2O. Como vimos en el capítulo 9, en el átomo de oxígeno hay dos pares de electrones no enlazantes, o dos pares libres:

Mapa del potencial electrostático del agua.

Aunque muchos compuestos pueden formar puentes de hidrógeno intermoleculares, lo que hace diferente al H_2O de otras moléculas polares, como NH_3 y HF, es que cada átomo de oxígeno forma *dos* puentes de hidrógeno, el mismo número de pares libres de electrones que

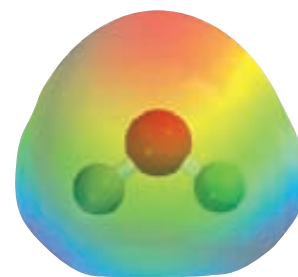
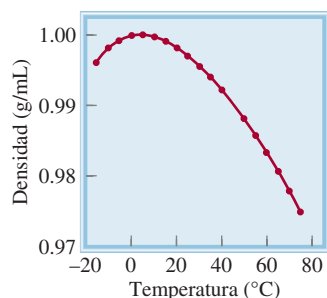
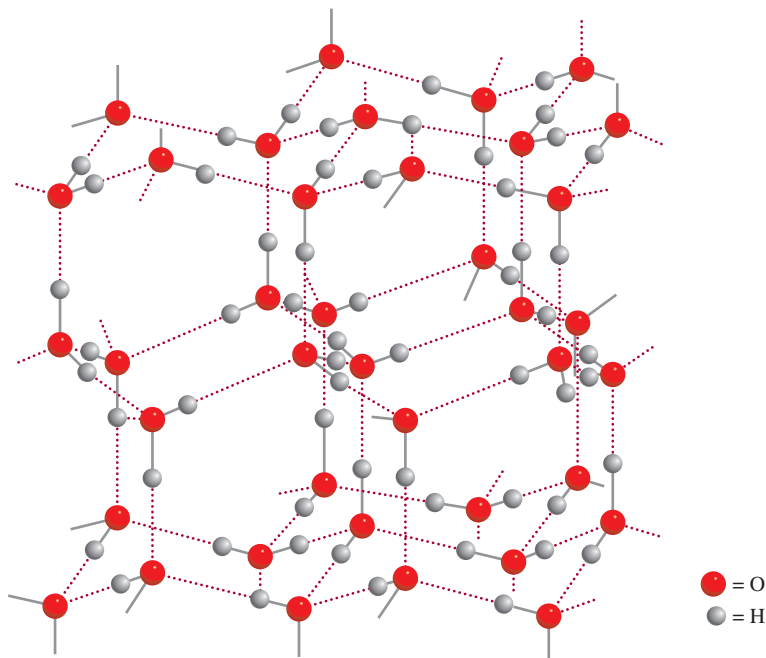



Figura 11.11 Izquierda: los cubos de hielo flotan sobre el agua. Derecha: el benceno sólido se hunde en el fondo del benceno líquido.

Figura 11.12 Estructura tridimensional del hielo. Cada átomo de O está enlazado a cuatro átomos de H. Los enlaces covalentes se muestran mediante las líneas sólidas pequeñas y los puentes de hidrógeno más débiles por medio de las líneas largas punteadas, entre el O y el H. El espacio vacío en la estructura explica la baja densidad del hielo.

posee este átomo. Así, las moléculas de agua se enlazan en una extensa red tridimensional donde cada átomo de oxígeno forma casi un tetraedro con cuatro átomos de hidrógeno, dos unidos por enlaces covalentes y dos por puentes de hidrógeno. Esta igualdad en el número de átomos de hidrógeno y de pares libres no es típica del NH_3 ni del HF o, para ser más precisos, de ninguna otra molécula que sea capaz de formar puentes de hidrógeno. Por consiguiente, estas moléculas forman anillos o cadenas, pero no estructuras tridimensionales.

La estructura tridimensional tan ordenada del hielo (figura 11.12) evita que las moléculas se acerquen demasiado entre ellas. Sin embargo, veamos lo que sucede cuando el hielo se funde. En el punto de fusión, varias moléculas de agua tienen suficiente energía cinética para liberarse de los puentes de hidrógeno intermoleculares. Estas moléculas quedan atrapadas en las cavidades de la estructura tridimensional, las cuales se rompen en pequeños conglomerados o *clusters*. Como resultado, hay más moléculas por unidad de volumen en el agua líquida que en el hielo. Puesto que densidad = masa/volumen, la densidad del agua resulta ser mayor que la del hielo. Con un mayor calentamiento, más moléculas de agua se liberan de los puentes de hidrógeno intermoleculares, de modo que la densidad del agua tiende a aumentar con el incremento de la temperatura justo por arriba del punto de fusión. Por supuesto que, al mismo tiempo, el agua se expande al ser calentada y, por consiguiente, su densidad disminuye. Estos dos procesos, el atrapamiento de moléculas de agua libres en cavidades y la expansión térmica, actúan en sentido opuesto. De 0°C a 4°C predomina el atrapamiento y el agua se vuelve progresivamente más densa. Sin embargo, por arriba de 4°C predomina la expansión térmica y la densidad del agua disminuye con el aumento de la temperatura (figura 11.13).

Figura 11.13 Diagrama de densidad contra temperatura para el agua líquida. La densidad máxima del agua se alcanza a 4°C. La densidad del hielo a 0°C es aproximadamente de 0.92 g/cm^3.

11.4 Estructura cristalina

Los sólidos se dividen en dos categorías: cristalinos y amorfos. El hielo es un ***sólido cristalino*** que *posee un ordenamiento estricto y regular, es decir, sus átomos, moléculas o iones ocupan posiciones específicas*. Gracias a la distribución de estas partículas en el sólido cristalino, las fuerzas netas de atracción intermolecular son máximas. Las fuerzas que mantienen la estabilidad de un cristal pueden ser iónicas, covalentes, de van der Waals, de puentes de hidrógeno o una combinación de todas ellas. Un *sólido amorfo*, como el vidrio, carece de un ordenamiento

QUÍMICA
en acción

¿Por qué los lagos se congelan desde la superficie hacia el fondo?

El hecho de que el hielo sea menos denso que el agua tiene una profunda implicación ecológica. Considere como ejemplo los cambios de temperatura en el agua dulce de un lago en un clima frío. A medida que la temperatura del agua cercana a la superficie desciende, su densidad aumenta. El agua más fría entonces se hunde hacia el fondo mientras que el agua más tibia, que es menos densa, sube a la superficie. Este movimiento normal de convección continúa hasta que la temperatura en toda el agua alcanza 4°C. Por debajo de esta temperatura, la densidad del agua comienza a descender con la disminución de la temperatura (vea la figura 11.13), de manera que ya no se va hacia el fondo. Con mayor enfriamiento, el agua de la superficie comienza a congelarse. La capa de hielo formada no se hunde debido a que es menos densa que el agua líquida; incluso actúa como aislante térmico para el agua que se encuentra por debajo de ella. Si el hielo fuera más pesado, se hundiría hasta el fondo del lago y finalmente el agua se congelaría en forma ascendente. La mayoría de los organismos que habitan en el agua no sobrevivirían y se congelarían. Por fortuna, el agua de los lagos no se congela desde el fondo hacia la superficie. Esta propiedad peculiar del agua hace posible la pesca deportiva en hielo.

Pesca en hielo. La capa de hielo que se forma en la superficie del lago aísla el agua que está por debajo y mantiene la temperatura lo suficientemente alta para preservar la vida acuática.

bien definido y de un orden molecular repetido. Estos sólidos los estudiaremos en la sección 11.7. En esta sección estudiaremos la estructura de los sólidos cristalinos.

Una ***celda unitaria*** es *la unidad estructural básica que se repite en un sólido cristalino*. La figura 11.14 muestra una celda unitaria y su extensión en tres dimensiones. Cada esfera representa un átomo, ion o molécula y se denomina *punto reticular*. En muchos cristales este punto en realidad no contiene tal partícula; en su lugar, puede haber varios átomos, iones o moléculas distribuidos en forma idéntica alrededor de cada punto reticular. Sin embargo, para simplificar se supone que cada punto reticular está ocupado por un solo átomo. Éste es el caso para la mayoría de los metales. Cada sólido cristalino se representa con uno de los siete tipos de celdas unitarias que se muestran en la figura 11.15. La geometría de la celda unitaria cúbica es particularmente simple porque todos los lados y ángulos son iguales. Cualesquiera de las celdas unitarias, al reproducirlas en el espacio tridimensional, forman una estructura reticular característica de un sólido cristalino.

Empaquetamiento de esferas

Los requisitos geométricos generales para que se forme un cristal se entienden si se analizan las distintas formas en que se pueden empacar varias esferas idénticas (por ejemplo, las pelotas de ping-pong) para formar una estructura tridimensional ordenada. La manera en que las esferas se acomodan en capas determina el tipo de celda unitaria final.

Figura 11.14 *a*) Una celda unitaria y *b*) su extensión en tres dimensiones. Las esferas negras representan átomos o moléculas.

a) *b*)

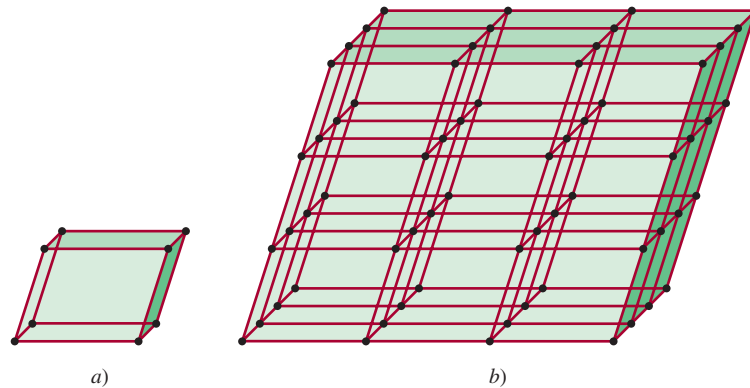



Figura 11.15 Los siete tipos de celdas unitarias. El ángulo α está definido por las aristas b y c, el ángulo β mediante las aristas a y c, y el ángulo γ mediante las aristas a y b.

Cúbica simple
$a = b = c$
$\alpha = \beta = \gamma = 90°$

Tetragonal
$a = b \neq c$
$\alpha = \beta = \gamma = 90°$

Ortorrómbica
$a \neq b \neq c$
$\alpha = \beta = \gamma = 90°$

Romboédrica
$a = b = c$
$\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$

Monoclínica
$a \neq b \neq c$
$\gamma \neq \alpha = \beta = 90°$

Triclínica
$a \neq b \neq c$
$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$

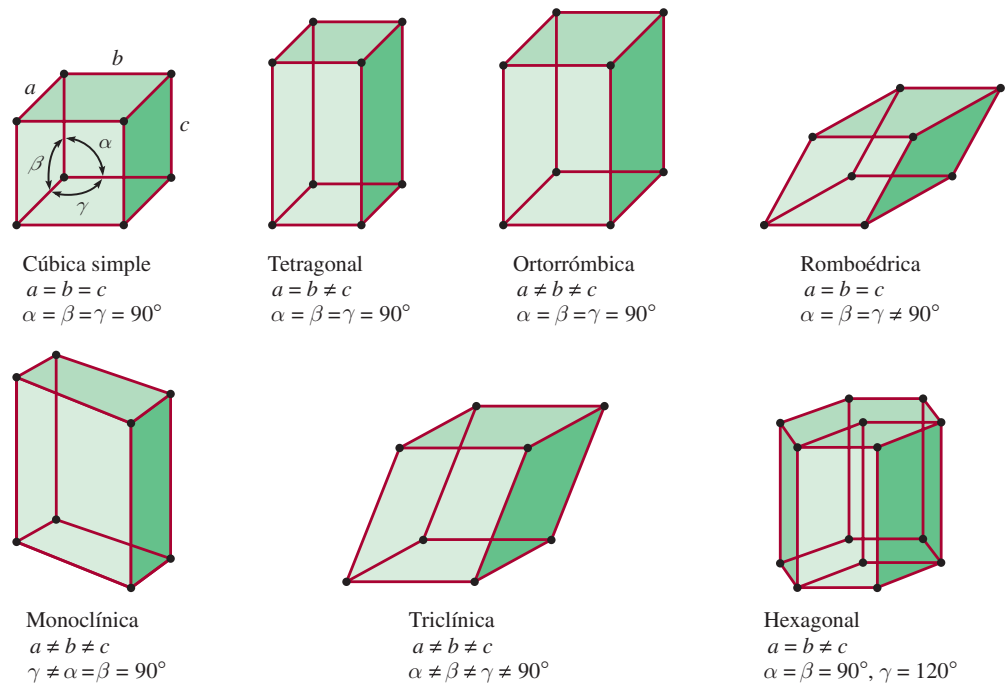
Hexagonal
$a = b \neq c$
$\alpha = \beta = 90°, \gamma = 120°$

En el caso más simple, una capa de esferas se puede distribuir como lo muestra la figura 11.16*a*). La estructura tridimensional se genera al colocar una capa encima y otra debajo de esta capa, de tal manera que las esferas de una capa cubren totalmente las esferas de la capa inferior. Este procedimiento se repite para generar muchas capas como las de un cristal. Examine la esfera marcada con una "*x*", y verá que ésta se encuentra en contacto con otras cuatro esferas en su misma capa, con una esfera de la capa superior y con una esfera de la capa inferior. Se dice que cada esfera con este arreglo tiene un *número de coordinación* de 6 porque tiene seis vecinos inmediatos. El ***número de coordinación*** se define como el *número de átomos (o iones) que rodean a un átomo (o ion) en una red cristalina*. Su magnitud refleja

Figura 11.16 Distribución de esferas idénticas en una celda cúbica simple. *a*) Vista superior de una capa de esferas. *b*) Definición de una celda cúbica simple. *c*) Debido a que cada esfera está compartida por ocho celdas unitarias y cada cubo tiene ocho vértices, existe el equivalente de una esfera completa al interior de una celda unitaria cúbica simple.

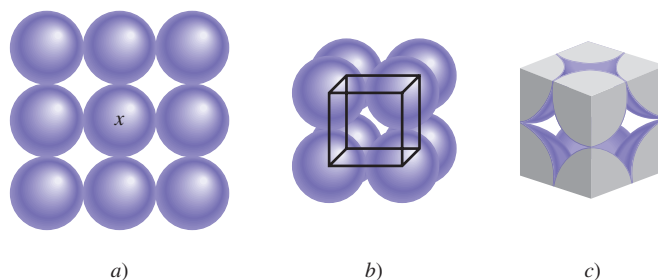
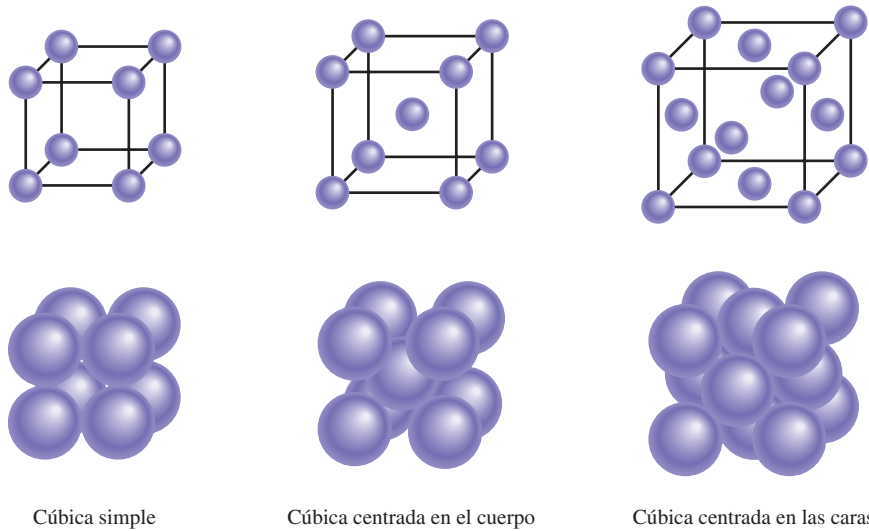



Figura 11.17 Tres tipos de celdas cúbicas. En realidad, las esferas representan átomos, moléculas o iones que están en contacto entre sí en estas celdas cúbicas.

qué tan compactas están empacadas las esferas: cuanto mayor es el número de coordinación, más juntas están las esferas. La unidad básica que se repite en la distribución de las esferas recién descrita se denomina *celda cúbica simple* (scc, por sus siglas en inglés, *simple cubic cell*) [figura 11.16*b*)].

Los otros tipos de celdas cúbicas son la *celda cúbica centrada en el cuerpo* (bcc, por sus siglas en inglés, *body-centered cubic cell*) y la *celda cúbica centrada en las caras* (fcc, por sus siglas en inglés, *face-centered cubic cell*) (figura 11.17). Una distribución cúbica centrada en el cuerpo se distingue de un cubo simple en que la segunda capa de esferas se acomoda en los huecos de la primera capa, en tanto que la tercera lo hace en los huecos de la segunda capa (figura 11.18). Cada esfera de esta estructura tiene un número de coordinación de 8 (cada una está en contacto con cuatro esferas de la capa superior y cuatro de la capa inferior). En la celda cúbica centrada en las caras hay esferas en el centro de cada una de las seis caras del cubo, además de las ocho esferas de los vértices.

Dado que cada celda unitaria de un sólido cristalino es adyacente a otras celdas unitarias, la mayoría de los átomos de la celda se comparten con las celdas vecinas. Por ejemplo, en todos los tipos de celdas cúbicas cada átomo del vértice pertenece a ocho celdas unitarias [figura 11.19*a*)]; un átomo en una arista está compartido por cuatro celdas unitarias[figura 11.19*b*)]; un átomo centrado en las caras es compartido por dos celdas unitarias [figura 11.19*c*)]. Puesto que cada esfera del vértice es compartida por ocho celdas unitarias y hay ocho vértices en un cubo, dentro de una celda cúbica simple habrá el equivalente a una sola esfera completa (vea la figura 11.17). Una celda cúbica centrada en el cuerpo contiene el equivalente a dos esferas completas, una la del centro y otra como las ocho esferas compartidas en los vértices. Una celda cúbica centrada en las caras contiene cuatro esferas completas, tres que se constituyen a partir de los seis átomos centrados en las caras y otra más de las ocho esferas compartidas en los vértices.

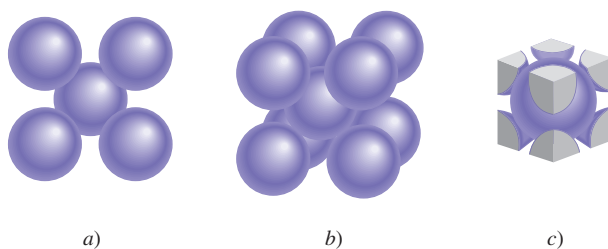



Figura 11.18 Disposición de esferas idénticas en un arreglo cúbico centrado en el cuerpo. *a*) Vista superior. *b*) Definición de una celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo. *c*) Hay un equivalente de dos esferas completas dentro de una celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo.

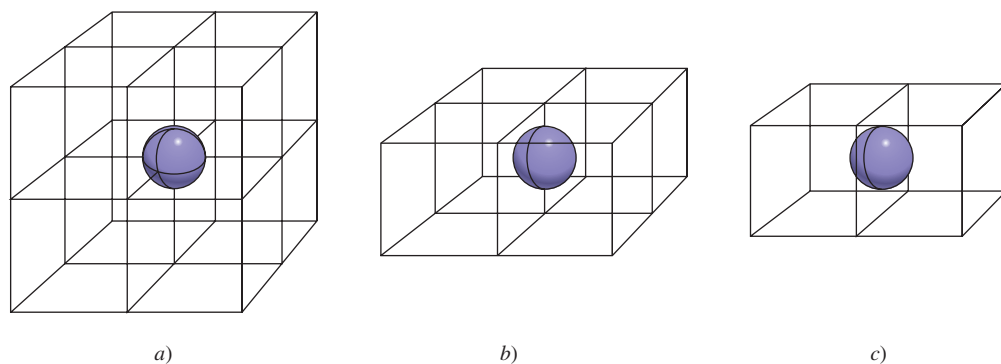
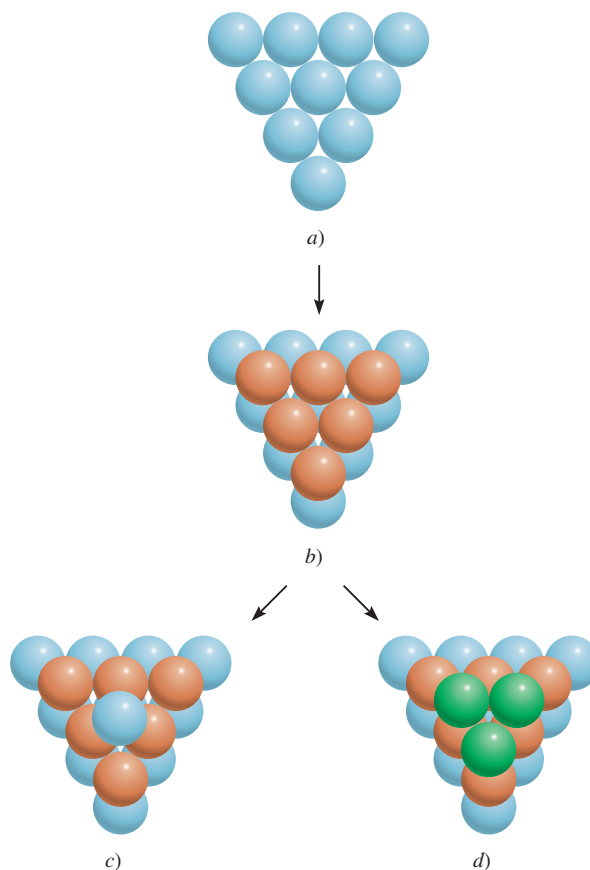



Figura 11.19 *a*) Un átomo del vértice en cualquier celda es compartido por ocho celdas unitarias. *b*) Un átomo situado en una arista es compartido por cuatro celdas unitarias. *c*) Un átomo centrado en las caras en una celda cúbica es compartido por dos celdas unitarias.

Empaquetamiento compacto

En las celdas cúbicas simple y centrada en el cuerpo hay más espacio vacío que en la celda cúbica centrada en las caras. *El arreglo más eficiente de las esferas*, denominado ***empaquetamiento compacto***, se inicia con la estructura que se observa en la [figura 11.20*a*)], que se llamará capa A. Examinando la única esfera encerrada, se ve claramente que la rodean seis vecinas próximas en la capa. En la segunda capa (que se llamará B) las esferas se empacan en los huecos que quedan entre las esferas de la primera capa, de manera que todas las esferas están lo más juntas posible [figura 11.20*b*)].

Figura 11.20 *a*) En una capa de empaquetamiento compacto cada esfera está en contacto con otras seis. *b*) Las esferas en una segunda capa se acomodan en los huecos que hay entre las esferas de la primera capa. *c*) En la estructura de empaquetamiento hexagonal compacto, cada esfera de la tercera capa se ubica justo encima de una esfera de la primera capa. *d*) En la estructura de empaquetamiento cúbico compacto, cada esfera de la tercera capa se acomoda en un hueco que está justo encima del hueco de la primera capa.

Hay dos formas en que la tercera capa de esferas puede cubrir la segunda capa para hacer más compacto el empaquetamiento. Las esferas se pueden acomodar en los huecos de tal modo que cada esfera de la tercera capa quede directamente sobre una esfera de la primera capa [figura 11.20c)]. Dado que no hay diferencia entre la distribución de la primera y la tercera capas, a la tercera capa también se le llama capa A. De manera alternativa, es posible que las esferas de la tercera capa se acomoden en los huecos que están directamente sobre la primera capa de esferas [figura 11.20d)]. En este caso, a esta tercera capa se le denomina capa C. La figura 11.21 muestra las "vistas separadas" y las estructuras que resultan de estos dos arreglos. El arreglo ABA se conoce como *estructura hexagonal compacta* (hcp, por sus siglas en inglés, *hexagonal close-packed structure*), y el arreglo ABC es el de una *estructura cúbica compacta* (ccp, por sus siglas en inglés, *cubic close-packed structure*), que corresponde al cubo centrado en las caras ya descrito. Observe que en la estructura hcp las esferas de cada una de las otras capas ocupan la misma posición vertical (ABABAB…), en tanto que en la estructura ccp las esferas de cada cuarta capa ocupan la misma posición vertical (ABCABCA…). Cada esfera de ambas estructuras tiene un número de coordinación de 12 (cada esfera está en contacto con seis esferas de su propia capa, tres de la capa de arriba y tres de la capa de abajo). Las estructuras hcp y ccp representan la forma más eficiente de empacar esferas idénticas en una celda unitaria, por lo que no es posible aumentar el número de coordinación más allá de 12.

Muchos metales y gases nobles, que son monoatómicos, forman cristales con estructuras hcp o ccp. Por ejemplo, los átomos de magnesio, titanio y zinc cristalizan como una estructura hcp, en tanto que el aluminio, el níquel y la plata cristalizan en la distribución ccp. Todos los gases nobles sólidos tienen la estructura ccp, a excepción del helio, que cristaliza en la estructura hcp. Es natural preguntarse por qué un conjunto de sustancias relacionadas, como los

Estas naranjas están ordenadas en un empaquetamiento compacto, como lo muestra la figura 11.20*a*).

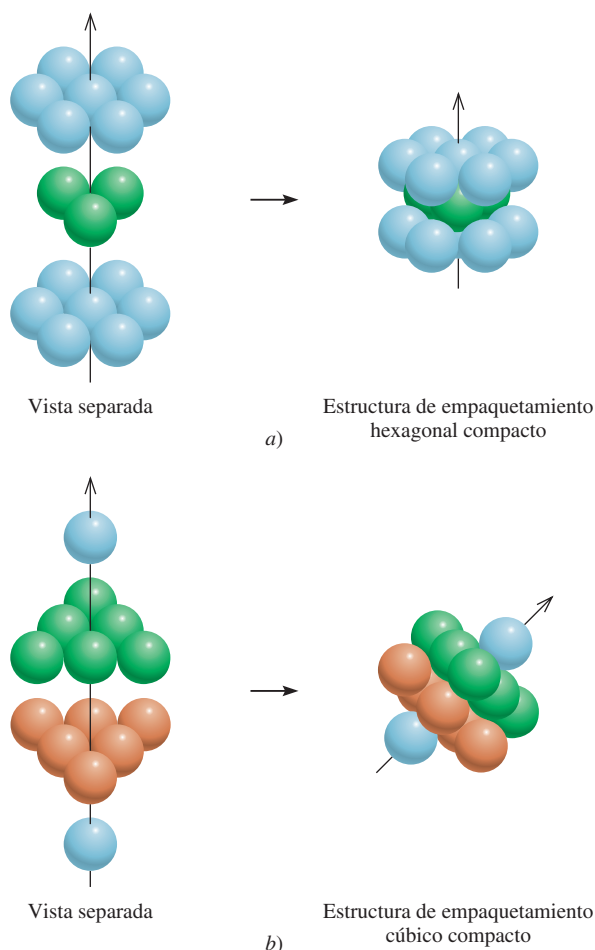



Figura 11.21 Vistas separadas de: *a*) una estructura de empaquetamiento hexagonal compacto y *b*) una estructura de empaquetamiento cúbico compacto. La flecha inclinada muestra con más claridad la celda unitaria cúbica centrada en las caras. Observe que esta distribución es la misma que la celda unitaria centrada en las caras.

$a = 2r$

$b^2 = a^2 + a^2$
$c^2 = a^2 + b^2$
$= 3a^2$
$c = \sqrt{3}a = 4r$
$a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$

$b = 4r$
$b^2 = a^2 + a^2$
$16r^2 = 2a^2$
$a = \sqrt{8}r$

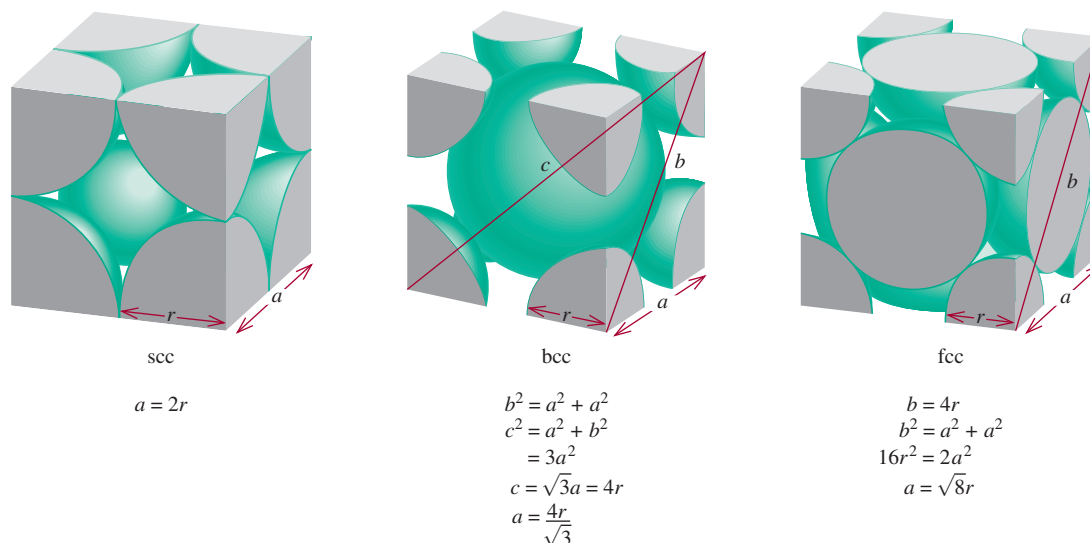



Figura 11.22 Relación entre la longitud de la arista a) y el radio (r) de los átomos en una celda cúbica simple, una celda cúbica centrada en el cuerpo y una celda cúbica centrada en las caras.

metales de transición o los gases nobles, forman estructuras cristalinas distintas. La respuesta se encuentra en la estabilidad relativa de una estructura cristalina particular, la cual está determinada por las fuerzas intermoleculares. Así, el magnesio metálico tiene la estructura hcp porque esta distribución de átomos de Mg le da mayor estabilidad al sólido.

La figura 11.22 sintetiza la relación existente entre el radio atómico r y la longitud de la arista a de una celda cúbica simple, una celda cúbica centrada en el cuerpo y una celda cúbica centrada en las caras. Esta relación sirve para determinar el radio atómico de una esfera si se conoce la densidad del cristal, como se verá en el siguiente ejemplo.

EJEMPLO 11.3

El oro (Au) cristaliza en una estructura cúbica compacta (un cubo centrado en las caras) y tiene una densidad de 19.3 g/cm^3. Calcule el radio atómico del oro en picómetros.

Estrategia Deseamos calcular el radio atómico del oro. Para una celda unitaria cúbica centrada en las caras, la relación entre el radio (r) y la longitud de la arista (a), de acuerdo con la figura 11.22, es $a = \sqrt{8}r$. Por tanto, para determinar el valor de r de un átomo de Au, necesitamos encontrar a. El volumen de un cubo es $V = a^3$ o $a = \sqrt[3]{V}$. Por tanto, si podemos determinar el volumen de una celda unitaria, podemos calcular a. En este problema conocemos la densidad.

$$\underset{\text{conocida}}{\text{densidad}} = \frac{\overset{\text{se necesita encontrar}}{\text{masa}}}{\underset{\text{se desea calcular}}{\text{volumen}}}$$

La secuencia de pasos se resume a continuación:

densidad de la celda unitaria ⟶ volumen de la celda unitaria ⟶ longitud de la arista de la celda unitaria ⟶ radio atómico del Au

(*continúa*)

Solución

Paso 1: Conocemos la densidad, así que para determinar el volumen, debemos encontrar la masa de la celda unitaria. Cada celda unitaria tiene ocho vértices y seis caras. De acuerdo con la figura 11.19, el número total de átomos en cada una de estas celdas es de

$$\left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) = 4$$

La masa de una celda unitaria en gramos es

$$\begin{aligned} m &= \frac{4 \cancel{\text{átomos}}}{1 \text{ celda unitaria}} \times \frac{1 \cancel{\text{mol}}}{6.022 \times 10^{23} \cancel{\text{átomos}}} \times \frac{197.0 \text{ g Au}}{1 \cancel{\text{mol Au}}} \\ &= 1.31 \times 10^{-21} \text{ g/celda unitaria} \end{aligned}$$

A partir de la definición de densidad ($d = m/V$), calculamos el volumen de la celda unitaria como sigue

$$V = \frac{m}{d} = \frac{1.31 \times 10^{-21} \text{ g}}{19.3 \text{ g/cm}^3} = 6.79 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

Recuerde que la densidad es una propiedad intensiva, de manera que es la misma para una celda unitaria y para 1 cm^3 de sustancia.

Paso 2: Como el volumen es la longitud elevada al cubo, tomamos la raíz cúbica del volumen de la celda unitaria para obtener la longitud de la arista (a) de la celda

$$\begin{aligned} a &= \sqrt[3]{V} \\ &= \sqrt[3]{6.79 \times 10^{-23} \text{ cm}^3} \\ &= 4.08 \times 10^{-8} \text{ cm} \end{aligned}$$

Paso 3: En la figura 11.22 podemos ver que el radio (r) de una esfera de Au está relacionado con la longitud de la arista mediante la expresión

$$a = \sqrt{8}r$$

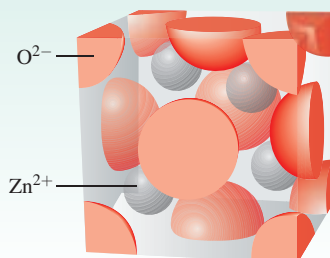
Por tanto,

$$\begin{aligned} r &= \frac{a}{\sqrt{8}} = \frac{4.08 \times 10^{-8} \text{ cm}}{\sqrt{8}} \\ &= 1.44 \times 10^{-8} \text{ cm} \\ &= 1.44 \times 10^{-8} \cancel{\text{cm}} \times \frac{1 \times 10^{-2} \cancel{\text{m}}}{1 \cancel{\text{cm}}} \times \frac{1 \text{ pm}}{1 \times 10^{-2} \cancel{\text{m}}} \\ &= 144 \text{ pm} \end{aligned}$$

Problema similar: 11.39.

Ejercicio de práctica Cuando la plata cristaliza, forma celdas cúbicas centradas en las caras. La longitud de la arista de la celda unitaria es de 408.7 pm. Calcule la densidad de la plata.

Revisión de conceptos

Lo que se muestra es la celda unitaria de óxido de zinc. ¿Cuál es la fórmula del compuesto?

11.5 Difracción de rayos X de estructuras cristalinas

Prácticamente todo lo que conocemos sobre la estructura cristalina se ha aprendido a partir de estudios de difracción de rayos X. La ***difracción de rayos X*** se refiere a la *dispersión de los rayos X debida a las unidades de un sólido cristalino*. Gracias a los patrones de dispersión (o difracción) es posible deducir el ordenamiento de las partículas en la red sólida.

En la sección 10.6 analizamos el fenómeno de interferencia asociado con las ondas (vea la figura 10.22). Dado que los rayos X son una forma de radiación electromagnética, y por tanto de ondas, cabe esperar que manifiesten un comportamiento ondulatorio en condiciones adecuadas. En 1912, el físico alemán Max von Laue[3] sugirió correctamente que debido a que la longitud de onda de los rayos X es comparable con la magnitud de las distancias que hay entre los puntos reticulares en un cristal, la red sería capaz de *difractar* los rayos X. Un patrón de difracción de rayos X es consecuencia de las interferencias en las ondas asociadas a los rayos X.

La figura 11.23 ilustra el arreglo típico de los componentes de un equipo de difracción de rayos X. El haz de rayos X se enfoca a un cristal montado. Los átomos del cristal absorben parte de la radiación recibida y luego la emiten; este proceso se denomina *dispersión de rayos X*.

Para entender cómo se genera un patrón de difracción, se analizará la dispersión de rayos X debida a los átomos de dos planos paralelos (figura 11.24). Al principio, los dos rayos incidentes están *en fase*, uno respecto del otro (sus máximos y mínimos coinciden en las mismas posiciones). La onda superior es dispersada, o reflejada, por un átomo del primer plano, en tanto que la onda inferior es dispersada por un átomo del segundo plano. Para que estas dos ondas dispersadas entren en fase de nuevo, la distancia adicional que recorre la onda inferior debe ser un múltiplo entero de la longitud de onda (λ) de los rayos X; es decir

$$\mathrm{BC} + \mathrm{CD} = 2d \operatorname{sen} \theta = n\lambda \quad n = 1, 2, 3...$$

o

$$2d \operatorname{sen} \theta = n\lambda \tag{11.1}$$

donde θ es el ángulo entre los rayos X y el plano del cristal, y d es la distancia entre planos adyacentes. La ecuación (11.1) se conoce como ecuación de Bragg en honor de William H.

[3] Max Theodor Felix von Laue (1879-1960). Físico alemán. Von Laue recibió el premio Nobel de Física en 1914, por su descubrimiento de la difracción de los rayos X.

Figura 11.23 Distribución para obtener el patrón de difracción de rayos X de un cristal. El escudo evita que los rayos X no difractados dañen la placa fotográfica.

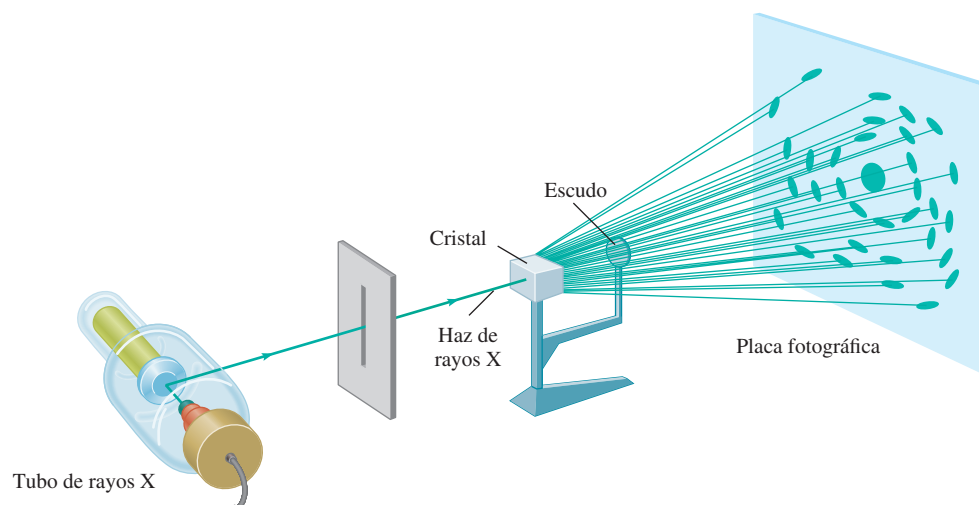
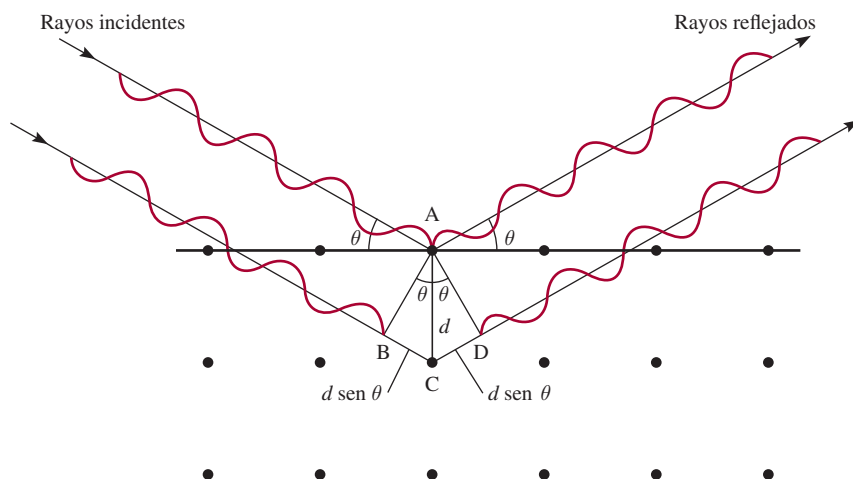



Figura 11.24 Reflexión de rayos X a partir de dos capas de átomos. La onda inferior viaja una distancia de $2d$ sen θ más larga que la onda superior. Para que las dos ondas estén en fase nuevamente después de la reflexión es necesario que $2d$ sen $\theta = n\lambda$, donde λ es la longitud de onda de los rayos X y $n = 1, 2, 3...$ Las manchas intensas bien definidas que se muestran en la figura 11.23 se pueden observar sólo si el cristal es lo suficientemente grande para estar compuesto de cientos de capas paralelas.

Bragg[4] y sir William L. Bragg.[5] Las ondas reforzadas producen una mancha oscura en una película fotográfica para cada valor de θ que satisfaga la ecuación de Bragg.

El ejemplo 11.4 se basa en el uso de la ecuación (11.1).

Las ondas reforzadas son ondas que interactúan en forma constructiva (vea la figura 10.22).

EJEMPLO 11.4

Un haz de rayos X de longitud de onda de 0.154 nm incide en un cristal de aluminio; los rayos se reflejan con un ángulo de 19.3°. Suponiendo que $n = 1$, calcule la distancia que hay entre los planos de los átomos de aluminio (en pm), que es la responsable de este ángulo de reflexión. El factor de conversión es 1 nm = 1 000 pm.

Estrategia Este problema es una aplicación de la ecuación (11.1).

Solución Transformando la longitud de onda en picómetros y sustituyendo el ángulo de reflexión (19.3°), podemos escribir:

$$d = \frac{n\lambda}{2 \text{ sen } \theta} = \frac{\lambda}{2 \text{ sen } \theta}$$

$$= \frac{0.154 \text{ nm} \times \frac{1000 \text{ pm}}{1 \text{ nm}}}{2 \text{ sen } 19.3°}$$

$$= 233 \text{ pm}$$

Problemas similares: 11.47, 11.48.

Ejercicio de práctica Un cristal difracta los rayos X de longitud igual a 0.154 nm con un ángulo de 14.17°. Suponiendo que $n = 1$, calcule la distancia (en pm) entre las capas del cristal.

La técnica de difracción de rayos X es el método más exacto para determinar las distancias y los ángulos de enlace de las moléculas en estado sólido. Dado que los rayos X son dispersados por los electrones, los químicos pueden construir un mapa de contorno de densidad electrónica a partir de los patrones de difracción empleando un procedimiento matemático

[4] William Henry Bragg (1862-1942). Físico inglés. El trabajo de Bragg se basó principalmente en la cristalografía de rayos X. Compartió el premio Nobel de Física con su hijo sir William Bragg en 1915.

[5] Sir William Lawrence Bragg (1890-1972). Físico inglés. Formuló la ecuación fundamental de la difracción de los rayos X y compartió el premio Nobel de Física con su padre en 1915.

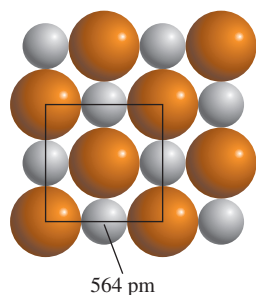



Figura 11.25 Relación entre los radios de los iones Na^+ y Cl^- y las dimensiones de la celda unitaria. En este caso la longitud de la arista de la celda es igual al doble de la suma de los dos radios iónicos.

complejo. Fundamentalmente, un *mapa de contorno de densidad electrónica* indica las densidades electrónicas relativas en distintas posiciones de una molécula. Las densidades son máximas cerca del centro del átomo. De esta forma, es posible determinar las posiciones de los núcleos y, por consiguiente, los parámetros geométricos de la molécula.

11.6 Tipos de cristales

Las estructuras y propiedades de los cristales, como punto de fusión, densidad y dureza, están determinadas por el tipo de fuerzas que mantienen unidas a las partículas. Cualquier cristal se puede clasificar en uno de cuatro tipos: iónico, covalente, molecular o metálico.

Cristales iónicos

Los cristales iónicos tienen dos características importantes: (1) están formados de especies cargadas y (2) los aniones y los cationes suelen ser de distinto tamaño. El conocimiento del radio de los iones ayuda a comprender la estructura y estabilidad de estos compuestos. No es posible medir el radio de un ion individual, pero en ocasiones es posible obtener un estimado razonable de esta propiedad. Por ejemplo, si sabemos que el radio del ion I^- en el KI es de unos 216 pm, podemos calcular el radio del ion K^+ en el KI, y a partir de éste el radio del Cl^- en el KCl, y así sucesivamente. Los radios iónicos que se muestran en la figura 8.9 son valores promedio de muchos compuestos distintos. Considere el cristal de NaCl, el cual tiene una red cúbica centrada en las caras (vea la figura 2.13). La figura 11.25 muestra que la longitud de la arista de la celda unitaria del NaCl es el doble de la suma de los radios iónicos de Na^+ y Cl^-. Con los valores dados en la figura 8.9 encontramos que la longitud de la arista es de 2(95 + 181) pm o 552 pm. Sin embargo, la longitud de la arista dada en la figura 11.25 y determinada por difracción de rayos X es de 564 pm. La discrepancia entre estos dos valores indica que el radio de un ion en realidad varía ligeramente de un compuesto a otro.

Estos cristales gigantes de dihidrógenofosfato de potasio se obtuvieron en el laboratorio. ¡El más grande pesa 318 kg!

La figura 11.26 muestra las estructuras cristalinas de tres compuestos iónicos: CsCl, ZnS y CaF_2. Dado que el Cs^+ es considerablemente mayor que el Na^+, el CsCl tiene la estructura de una red cúbica simple. El ZnS tiene la estructura tipo *blenda de zinc*, que se basa en una red cúbica centrada en las caras. Si los iones S^{2-} ocupan los puntos reticulares, los iones de Zn^{2+} se localizan a una cuarta parte de la distancia de cada diagonal del cuerpo. Otros compuestos iónicos que también tienen la estructura de la blenda de zinc son CuCl, BeS, CdS y HgS. El CaF_2 tiene la estructura de la fluorita. Los iones Ca^{2+} ocupan los puntos reticulares y cada ion F^- se rodea de cuatro iones Ca^{2+} formando un tetraedro. Los compuestos de SrF_2, BaF_2, $BaCl_2$ y PbF_2 también tienen la estructura de la fluorita.

Los ejemplos 11.5 y 11.6 permiten apreciar cómo se calcula el número de iones y la densidad de una celda unitaria.

a)

b)

c)

Figura 11.26 Estructuras cristalinas de: *a*) CsCl, *b*) ZnS y *c*) CaF_2. En cada caso, el catión es la esfera más pequeña.

EJEMPLO 11.5

¿Cuántos iones Na^+ y Cl^- están presentes en cada celda unitaria de NaCl?

Solución El NaCl tiene la estructura de una red cúbica centrada en las caras. Como se muestra en la figura 2.13, un ion Na^+ completo ocupa el centro de la celda unitaria, y doce de estos iones están en las aristas. Dado que cada ion Na^+ de una arista es compartido por cuatro celdas unitarias [vea la figura 11.19*b*)], el número total de iones Na^+ es $1 + (12 \times \frac{1}{4}) = 4$. Del mismo modo, existen seis iones Cl^- en los centros de las caras y ocho en los vértices. Cada ion centrado en las caras se comparte por dos celdas unitarias, y cada ion de un vértice lo comparten ocho celdas unitarias [vea las figuras 11.19*a*) y *c*)]; por tanto, el número total de iones Cl^- es $(6 \times \frac{1}{2}) + (8 \times \frac{1}{8}) = 4$. Así, en cada celda unitaria de NaCl existen cuatro iones Na^+ y cuatro iones Cl^-. En la figura 11.27 se representa parte de los iones Na^+ y Cl^- *dentro* de una celda unitaria.

Verificación Este resultado concuerda con la fórmula empírica del cloruro de sodio.

Problema similar: 11.41.

Ejercicio de práctica ¿Cuántos átomos existen en una estructura cúbica centrada en el cuerpo si todos los átomos ocupan los puntos reticulares?

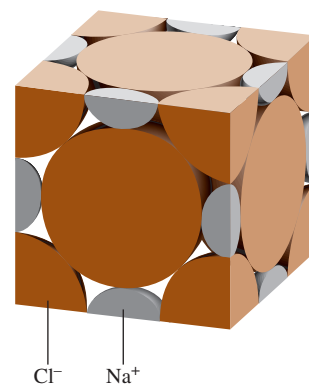



Figura 11.27 Porciones de iones Na^+ y Cl^- en una celda unitaria cúbica centrada en las caras.

EJEMPLO 11.6

La longitud de la arista de la celda unitaria de NaCl es de 564 pm. ¿Cuál es la densidad del NaCl en g/cm^3?

Estrategia Para calcular la densidad, necesitamos saber la masa de la celda unitaria. El volumen se puede calcular a partir de la longitud conocida de la arista debido a que $V = a^3$. ¿Cuántos iones Na^+ y Cl^- hay en una celda unitaria? ¿Cuál es la masa total en uma? ¿Cuáles son los factores de conversión entre uma y g, y entre pm y cm?

Solución A partir del ejemplo 11.5 sabemos que cada celda unitaria tiene cuatro iones Na^+ y cuatro iones Cl^-. La masa total (en uma) de una celda unitaria es, por tanto

$$\text{masa} = 4(22.99 \text{ uma} + 35.45 \text{ uma}) = 233.8 \text{ uma}$$

Convirtiendo uma en gramos, tenemos la siguiente ecuación

$$233.8 \text{ uma} \times \frac{1 \text{ g}}{6.022 \times 10^{23} \text{ uma}} = 3.882 \times 10^{-22} \text{ g}$$

El volumen de la celda unitaria es $V = a^3 = (564 \text{ pm})^3$. Si pm^3 se convierte a cm^3, el volumen estará dado por

$$V = (564 \text{ pm})^3 \times \left(\frac{1 \times 10^{-12} \text{ m}}{1 \text{ pm}}\right)^3 \times \left(\frac{1 \text{ cm}}{1 \times 10^{-2} \text{ m}}\right) = 1.794 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$$

Por último, a partir de la definición de densidad

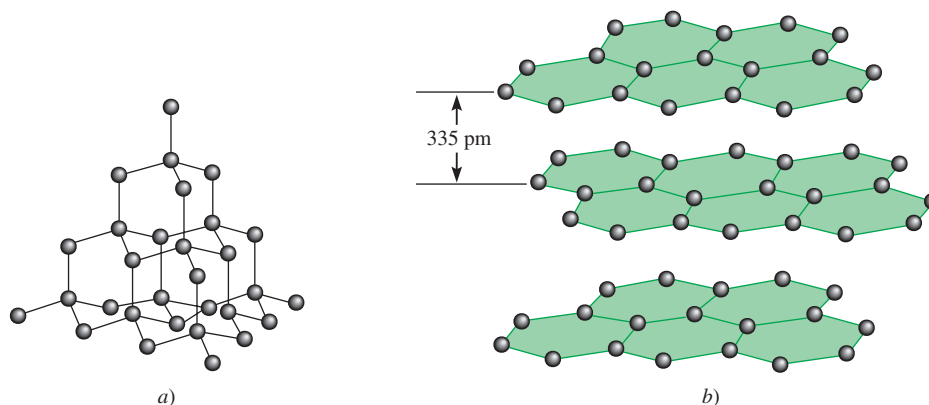
$$\text{densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}} = \frac{3.882 \times 10^{-22} \, g}{1.794 \times 10^{-22} \text{ cm}^3}$$

$$= 2.16 \text{ g/cm}^3$$

Problema similar: 11.42.

Ejercicio de práctica El cobre cristaliza en una red cúbica centrada en las caras (los átomos de Cu ocupan sólo los puntos reticulares). Si la densidad del metal es de 8.96 g/cm^3, ¿cuál es la longitud de la arista de la celda unitaria en pm?

La mayor parte de los cristales iónicos tienen puntos de ebullición elevados, lo cual refleja la gran fuerza de cohesión que mantiene juntos a los iones. La estabilidad de los cristales iónicos depende en parte de la energía reticular (vea la sección 9.3); cuanto mayor sea esta

Figura 11.28 *a*) Estructura del diamante. Cada carbono está enlazado de manera tetraédrica a otros cuatro átomos de carbono. *b*) Estructura del grafito. La distancia entre las capas sucesivas es de 335 pm.

energía, más estable es el compuesto. Estos sólidos no conducen electricidad debido a que los iones están en una posición fija. Sin embargo, en el estado fundido o disueltos en agua, los iones se mueven libremente y el líquido conduce electricidad.

Cristales covalentes

Los átomos de los cristales covalentes se mantienen unidos en una red tridimensional únicamente por enlaces covalentes. Los dos alótropos del carbono, el diamante y el grafito, son ejemplos bien conocidos (vea la figura 8.17). En el diamante, cada átomo de carbono presenta hibridación sp^3; está enlazado a otros cuatro átomos (figura 11.28). Los enlaces covalentes fuertes en tres dimensiones contribuyen a la dureza particular del diamante (es el material más duro que se conoce) y a su elevado punto de fusión (3 550°C). Los átomos de carbono se distribuyen en el grafito en forma de anillos de seis miembros. Todos los átomos tienen hibridación sp^2; cada átomo está enlazado a otros tres átomos mediante enlaces covalentes. El orbital 2*p* remanente sin hibridar se utiliza para formar un enlace pi. De hecho, cada capa de grafito tiene la clase de orbital molecular deslocalizado que se encuentra en el benceno (vea la sección 10.8). Como los electrones se pueden mover libremente en este orbital, el grafito es un buen conductor de electricidad en dirección de los planos de los átomos de carbono. La dureza del grafito se debe a los enlaces covalentes; sin embargo, como las capas se mantienen unidas por fuerzas débiles de van der Waals, se pueden deslizar entre sí. Por esta razón, el grafito es untuoso al tacto, y esta propiedad lo hace útil como lubricante. También se utiliza en los lápices, y en las cintas de impresoras para computadoras y máquinas de escribir.

El electrodo central en las baterías de las lámparas de mano está hecho de grafito.

El cuarzo (SiO_2) es otro tipo de cristal covalente. La distribución de los átomos de silicio en el cuarzo es semejante a la del carbono en el diamante, pero en el cuarzo hay un átomo de oxígeno entre cada par de átomos de Si. Como el Si y el O tienen diferentes electronegatividades, el enlace Si—O es polar. No obstante, el SiO_2 comparte algunas de las propiedades del diamante, como la dureza y el punto de fusión alto (1 610°C).

Cuarzo.

Cristales moleculares

En un cristal molecular, los puntos reticulares están ocupados por moléculas que se mantienen unidas por fuerzas de van der Waals y de puentes de hidrógeno. El dióxido de azufre (SO_2) sólido es un ejemplo de un cristal molecular, en el que la fuerza de atracción predominante es una interacción dipolo-dipolo. Los puentes de hidrógeno intermoleculares son los que mantienen la red tridimensional del hielo (vea la figura 11.12). Los cristales de I_2, P_4 y S_8 son otros ejemplos de cristales moleculares.

Con excepción del hielo, las moléculas de los cristales moleculares suelen empacarse tan juntas como su tamaño y forma lo permitan. Debido a que las fuerzas de van der Waals y los puentes de hidrógeno son más débiles que los enlaces iónicos y covalentes, los cristales moleculares son más quebradizos que los cristales covalentes o iónicos. De hecho, la mayoría de los cristales moleculares se funden a temperaturas menores de 100°C.

Azufre.

Figura 11.29 Estructuras cristalinas de los metales. Los metales se muestran según sus posiciones en la tabla periódica. El Mn tiene una estructura cúbica, el Ga una estructura ortorrómbica, el In y el Sn una estructura tetragonal, y el Hg una estructura romboédrica (vea la figura 11.15).

Cristales metálicos

En cierto sentido, la estructura de los cristales metálicos es la más simple porque cada punto reticular del cristal está ocupado por un átomo del mismo metal. Los cristales metálicos por lo regular tienen una estructura cúbica centrada en el cuerpo o centrada en las caras; también pueden ser hexagonales de empaquetamiento compacto (figura 11.29). Por consiguiente, los elementos metálicos suelen ser muy densos.

Los enlaces en los cristales de metales son diferentes de los de otros tipos de cristales. En un metal, los electrones de enlace están deslocalizados en todo el cristal. De hecho, los átomos metálicos en un cristal se pueden imaginar como una distribución de iones positivos inmersos en un mar de electrones de valencia deslocalizados (figura 11.30). La gran fuerza de cohesión debida a la deslocalización electrónica es la que le confiere la resistencia al metal. La movilidad de los electrones deslocalizados hace que los metales sean buenos conductores de calor y electricidad.

La tabla 11.4 resume las propiedades de los cuatro tipos distintos de cristales estudiados aquí.

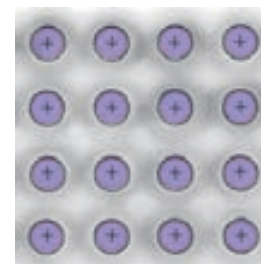



Figura 11.30 Corte transversal de un cristal metálico. Cada carga positiva representa al núcleo y a los electrones internos de un átomo metálico. El área gris que rodea a los iones metálicos positivos indica el mar móvil de electrones.

TABLA 11.4 Tipos de cristales y propiedades generales

Tipo de cristal	Fuerza(s) que mantiene unidas a las unidades	Propiedades generales	Ejemplos
Iónico	Atracción electrostática	Duro, quebradizo, punto de fusión alto, mal conductor del calor y la electricidad	NaCl, LiF, MgO, $CaCO_3$
Covalente	Enlace covalente	Duro, punto de fusión alto, mal conductor del calor y la electricidad	C (diamante),† SiO_2 (cuarzo)
Molecular*	Fuerzas de dispersión, fuerzas dipolo-dipolo, puentes de hidrógeno	Suave, punto de fusión bajo, mal conductor de la electricidad	Ar, CO_2, I_2, H_2O, $C_{12}H_{22}O_{11}$ (sacarosa)
Metálico	Enlace metálico	Suave a duro, punto de fusión bajo a alto, buen conductor del calor y la electricidad	Todos los elementos metálicos; por ejemplo, Na, Mg, Fe, Cu

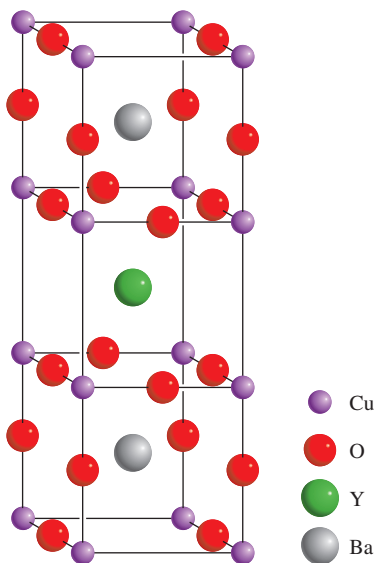
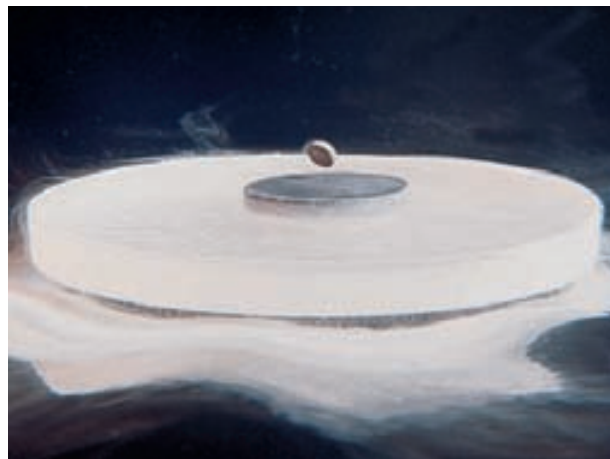
* En esta categoría se incluyen los cristales compuestos por átomos individuales.
† El diamante es un buen conductor térmico.

QUÍMICA en acción

Superconductores a altas temperaturas

Los metales como el cobre y el aluminio son buenos conductores de electricidad, pero poseen cierto grado de resistencia eléctrica. De hecho, casi 20% de la energía eléctrica se puede perder en forma de calor cuando se utilizan cables fabricados con estos metales para transmitir electricidad. ¿No sería maravilloso que fuera posible producir cables que no presentaran resistencia eléctrica?

En realidad durante más de 90 años se ha sabido que ciertos metales y aleaciones, cuando se enfrían a temperaturas muy bajas (alrededor del punto de ebullición del helio líquido, o 4 K), pierden su resistencia por completo. Sin embargo, no resulta práctico utilizar estas sustancias, denominadas superconductores, para la transmisión de energía eléctrica debido a que el costo de mantenimiento de los cables eléctricos a tan bajas temperaturas es prohibitivo y excedería por mucho los ahorros que representaría la transmisión eficiente de electricidad.

En 1986, en Suiza, dos físicos descubrieron una nueva clase de materiales de superconducción a alrededor de 30 K. A pesar de que 30 K sigue siendo una temperatura muy baja, la mejora sobre el intervalo de 4 K fue tan notable que generó un enorme interés y sirvió como detonante para la actividad de investigación. En meses, los científicos sintetizaron compuestos que son superconductores alrededor de 95 K, lo cual está muy por encima del punto de ebullición del nitrógeno líquido (77 K). La figura muestra la estructura cristalina de uno de estos compuestos, un óxido mixto de itrio, bario y cobre con la fórmula $YBa_2Cu_3O_x$ (donde $x = 6$ o 7). Junto a esta figura se muestra un imán que levita por encima de tal superconductor, el cual está inmerso en nitrógeno líquido.

Estructura cristalina del $YBa_2Cu_3O_x$ ($x = 6$ o 7). Debido a que algunos sitios para los átomos de O están vacíos, la fórmula no es constante.

Levitación de un imán por encima de un superconductor a altas temperaturas inmerso en nitrógeno líquido.

11.7 Sólidos amorfos

Los sólidos son más estables cuando están en forma cristalina. Sin embargo, si un sólido se forma con rapidez (por ejemplo, cuando un líquido se enfría muy rápido), sus átomos o moléculas no tienen tiempo de alinearse por sí mismos y pueden quedar fijos en posiciones distintas a las de un cristal ordenado. El sólido así formado se llama *amorfo*. Los ***sólidos amorfos***, como el vidrio, *carecen de una distribución tridimensional regular de átomos*. En esta sección expondremos a grandes rasgos las propiedades del vidrio.

El vidrio es uno de los materiales más valiosos y versátiles de la civilización. Es también uno de los más antiguos: hay artículos de vidrio que datan del año 1000 a.C. El ***vidrio*** es un

A pesar del entusiasmo inicial, esta clase de superconductores a altas temperaturas no ha cumplido por completo lo que prometía. Después de más de 20 años de intensa investigación y desarrollo, los científicos se siguen preguntando cómo y por qué estos compuestos son superconductores. También ha resultado difícil hacer cables con estos compuestos, y hasta ahora, otros problemas técnicos han limitado sus aplicaciones comerciales a gran escala.

En otro desarrollo alentador, en 2001 científicos japoneses descubrieron que el diboruro de magnesio (MgB_2) se vuelve superconductor a aproximadamente 40 K. A pesar de que el neón líquido (p. de eb. 27 K) debe utilizarse como refrigerante en lugar del nitrógeno líquido, sigue siendo mucho más barato que utilizar el helio líquido. El diboruro de magnesio tiene varias ventajas como superconductor a altas temperaturas. En primer lugar, es un compuesto barato (alrededor de 2 dólares por gramo) de manera que se puede disponer de grandes cantidades para pruebas. En segundo, el mecanismo de superconductividad del MgB_2 es similar a los bien conocidos superconductores de aleaciones metálicas a 4 K. En tercero, es mucho más fácil trabajar con este compuesto; es decir, convertirlo en cables o pantallas delgadas. Con esfuerzos adicionales de investigación, se espera que muy pronto diferentes tipos de superconductores a altas temperaturas se utilicen para fabricar supercomputadoras, cuya velocidad está limitada por la rapidez del flujo de la corriente eléctrica, aceleradores de partículas con mayor potencia, dispositivos eficientes para la fusión nuclear, y mejores aparatos de imagen por resonancia magnética (IRM) para uso médico. ¡El progreso en superconductores a altas temperaturas tan sólo está entrando en calor!

Estructura cristalina del MgB_2. Los átomos de Mg (azul) forman una capa hexagonal, en tanto los átomos de B (dorado) forman una capa en forma de panal parecida al grafito.

Tren experimental de levitación que opera sobre un material superconductor a la temperatura del helio líquido.

producto de fusión de materiales inorgánicos ópticamente transparente que se ha enfriado a un estado rígido sin cristalizar. Por producto de fusión queremos decir que el vidrio es una mezcla fundida de dióxido de silicio (SiO_2), su principal componente, y otros compuestos como óxido de sodio (Na_2O), óxido de boro (B_2O_3) y ciertos óxidos de metales de transición que le confieren color y otras propiedades. En algunos aspectos, el vidrio se comporta más como un líquido que como un sólido. Los estudios de difracción de rayos X demuestran que el vidrio carece de un ordenamiento periódico regular.

Actualmente existen alrededor de 800 tipos de vidrio de uso común. La figura 11.31 es una representación bidimensional del cuarzo cristalino y del vidrio de cuarzo amorfo. En la tabla 11.5 se indica la composición y propiedades de los vidrios de cuarzo, Pyrex y de cal sodada.

QUÍMICA *en acción*

Y todo por un botón

En junio de 1812, el poderoso ejército de Napoleón, compuesto por alrededor de 600 000 hombres, marchó hacia el interior de Rusia. Sin embargo, para principios de diciembre, sus fuerzas habían sido reducidas a menos de 10 000 hombres. Una curiosa teoría acerca de la derrota de Napoleón se relaciona con los botones de estaño que tenían las casacas de sus soldados. El estaño tiene dos formas alotrópicas denominadas α (estaño gris) y β (estaño blanco). El estaño blanco, que tiene una estructura cúbica y una apariencia metálica brillante, es estable a temperatura ambiente y a temperaturas superiores. Por debajo de 13°C, cambia lentamente a estaño gris. El crecimiento aleatorio de los microcristales de estaño gris, que tiene una estructura tetragonal, debilita al metal y lo hace quebradizo. Así, durante el crudo invierno ruso, los soldados probablemente tendrían más ocupadas las manos en tratar de mantener sus sacos cerrados que cargando sus armas.

En realidad, la denominada "enfermedad del estaño" se conocía desde hacía siglos. En las frías catedrales de la Europa medieval, era común que los tubos de estaño de los órganos se fragmentaran como resultado de la transición alotrópica del estaño blanco al gris. Por tanto, desconcierta que Napoleón, quien ponía especial cuidado en mantener a sus tropas listas para la batalla, permitiera el uso de botones de estaño. Si resultara ser cierta la historia del estaño, se podría parafrasear la antigua canción de cuna inglesa: "Y todo por la necesidad de un botón".

¿Estará tratando Napoleón de dar instrucciones a sus soldados para mantener cerradas sus casacas?

El color del vidrio se debe en gran medida a la presencia de iones metálicos (como óxidos). Por ejemplo, el vidrio verde contiene óxido de hierro(III), Fe_2O_3, u óxido de cobre(II), CuO; el vidrio amarillo contiene óxido de uranio(IV), UO_2; el vidrio azul contiene óxidos de cobalto(II) y de cobre(II), CoO y CuO, y el vidrio rojo contiene pequeñas partículas de oro y cobre. Advierta que la mayoría de los iones mencionados aquí se derivan de los metales de transición.

Figura 11.31 Representación bidimensional de *a*) cuarzo cristalino y *b*) vidrio de cuarzo no cristalino. Las pequeñas esferas representan al silicio. En realidad, la estructura del cuarzo es tridimensional. Cada átomo de Si está enlazado de manera tetraédrica a cuatro átomos de O.

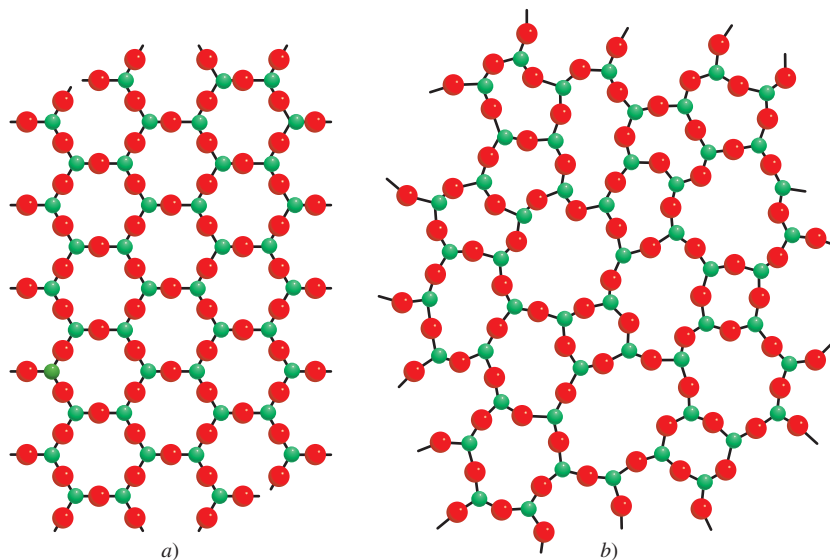



TABLA 11.5 Composición y propiedades de tres tipos de vidrio

Nombre	Composición	Propiedades y usos
Vidrio de cuarzo	100% SiO_2	Expansión térmica baja, transparente a un puro amplio margen de longitudes de onda. Utilizado en la investigación óptica.
Vidrio Pyrex	SiO_2, 60-80% B_2O_3, 10-25% Al_2O_3, pequeña radiación	Expansión térmica baja; transparente a la radiación visible e infrarroja, pero no a la ultravioleta. Se usa principalmente en laboratorios y en la fabricación de utensilios para cocinas domésticas.
Vidrio de cal	SiO_2 75% Na_2O, 15% CaO, 10%	Atacado fácilmente por sustancias químicas y sensible a los impactos térmicos. Transmite la luz visible, pero absorbe radiación ultravioleta. Se utiliza principalmente para ventanas y botellas.

11.8 Cambios de fase

Las discusiones en el capítulo 5 y en éste ha dado un panorama de las propiedades de las tres fases de la materia: gas, líquido y sólido. Los ***cambios de fase***, o las *transformaciones de una fase a otra*, se presentan cuando se agrega o se quita energía (casi siempre en forma de calor). Los cambios de fase son cambios físicos que se distinguen porque cambia el orden molecular; en la fase sólida las moléculas alcanzan el máximo ordenamiento, y en la fase gaseosa tienen el mayor desorden. Conviene tener en mente que la relación entre el cambio de energía y el aumento o disminución del orden molecular ayudará a entender la naturaleza de estos cambios físicos.

Equilibrio líquido-vapor

Las moléculas de un líquido no están fijas en una retícula rígida. Aunque carecen de la libertad total de movimiento de las moléculas gaseosas, están en continuo movimiento. Como los líquidos son más densos que los gases, la rapidez con la que se dan las colisiones entre las moléculas es mucho mayor en la fase líquida que en la fase gaseosa. Cuando las moléculas de un líquido tienen suficiente energía para escapar de la superficie, sucede un cambio de fase. La ***evaporación*** o ***vaporización*** es el *proceso en el cual un líquido se transforma en gas*.

¿En qué forma la evaporación depende de la temperatura? La figura 11.32 muestra la distribución de energía cinética de las moléculas de un líquido a dos temperaturas distintas. Como observamos, cuanto mayor es la temperatura, mayor es la energía cinética y, por tanto, más moléculas dejan la fase líquida.

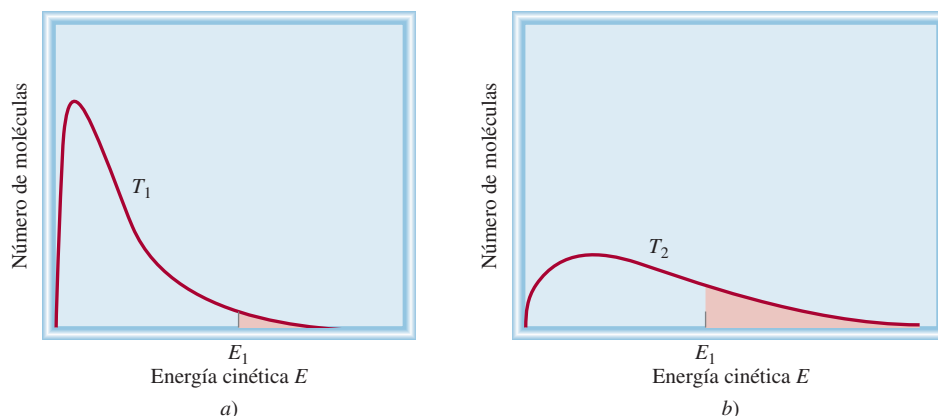
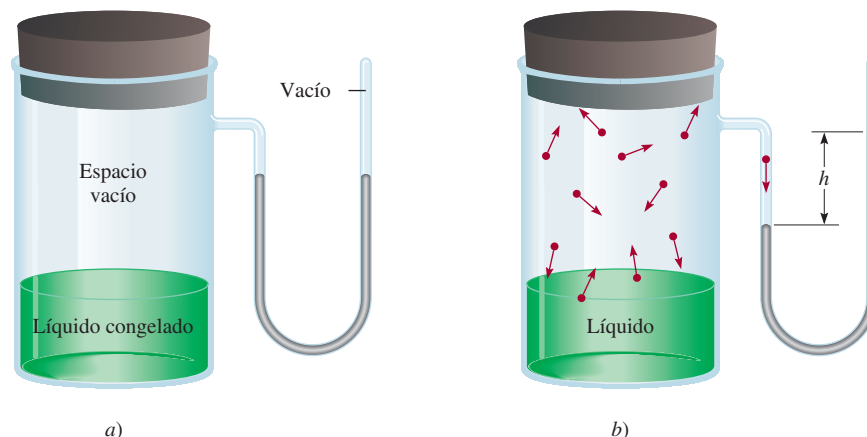



Figura 11.32 Curvas de distribución de energía cinética para las moléculas en un líquido *a*) a temperatura T_1 y *b*) a una temperatura más alta T_2. Observe que a la temperatura más alta, la curva se aplana. Las áreas sombreadas representan el número de moléculas que poseen energía cinética igual o mayor que cierta energía cinética E_1. Cuanto más alta sea la temperatura, mayor será el número de moléculas con energía cinética alta.

Figura 11.33 Aparato para medir la presión de vapor de un líquido: *a*) Al inicio el líquido se congela, así que no hay moléculas en la fase de vapor. *b*) Al calentarse, se forma una fase líquida y empieza la evaporación. En el equilibrio, el número de moléculas que dejan el líquido es igual al número de moléculas que regresan a él. La diferencia en los niveles de mercurio *h*) proporciona la presión de vapor de equilibrio del líquido a la temperatura especificada.

Presión de vapor

La diferencia entre un gas y un vapor se explica en la página 175.

Cuando un líquido se evapora, sus moléculas gaseosas ejercen una presión de vapor. Examine el aparato que se muestra en la figura 11.33. Antes de que inicie el proceso de evaporación, los niveles de mercurio del manómetro en forma de U son iguales. En cuanto algunas moléculas dejan el líquido, se establece la fase de vapor. La presión de vapor es medible sólo cuando hay una cantidad suficiente de vapor. Sin embargo, el proceso de evaporación no continúa indefinidamente; en cierto momento los niveles de mercurio se estabilizan y ya no se observan cambios.

¿Qué sucede a nivel molecular durante la evaporación? Al principio, el tráfico es en un solo sentido: las moléculas se desplazan desde el líquido hacia el espacio vacío. En cuanto las moléculas dejan el líquido, establecen una fase de vapor. Cuando aumenta la concentración de las moléculas en la fase vapor, algunas se *condensan*, es decir, regresan a la fase líquida. El proceso de ***condensación***, o *el cambio de la fase gaseosa a la fase líquida,* ocurre cuando una molécula choca en la superficie del líquido y queda atrapada por las fuerzas intermoleculares del líquido.

La velocidad de evaporación es constante a una temperatura dada y la velocidad de condensación aumenta con el incremento de la concentración de las moléculas en la fase vapor. En cierto momento se llega a un estado de ***equilibrio dinámico***, cuando *la velocidad del proceso en un sentido está exactamente balanceada por la velocidad del proceso inverso*, es decir, cuando las velocidades de condensación y de evaporación se igualan (figura 11.34). La ***presión de vapor de equilibrio*** es *la presión de vapor medida cuando hay un equilibrio dinámico entre la condensación y la evaporación*. Con frecuencia, sólo se emplea el término "presión de vapor" para describir la presión de vapor de equilibrio de un líquido. Este término es aceptable en tanto se conozca el significado del término abreviado.

Es importante observar que la presión de vapor de equilibrio es la *máxima* presión de vapor de un líquido a una temperatura dada y que permanece constante a temperatura constante. (Es independiente de la cantidad de líquido siempre y cuando haya un poco de líquido presente.) De aquí se desprende que la presión de vapor de un líquido aumenta con la temperatura. Las gráficas de presión de vapor en función de la temperatura para tres líquidos distintos que aparecen en la figura 11.35 lo confirman.

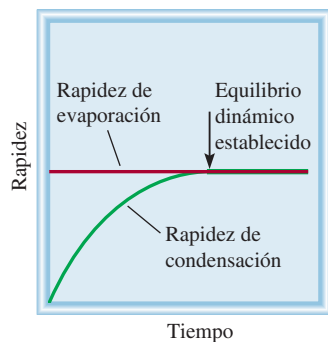



Figura 11.34 Comparación de las rapideces de evaporación y condensación a temperatura constante.

Calor molar de vaporización y punto de ebullición

El ***calor molar de vaporización*** (**ΔH_{vap}**) es una medida de la intensidad de las fuerzas intermoleculares que se ejercen en un líquido. Esta propiedad se define como *la energía* (por lo general en kilojoules) *necesaria para evaporar un mol de un líquido*. El calor molar de vaporización está relacionado directamente con la magnitud de las fuerzas intermoleculares que hay en el líquido. Si la atracción intermolecular es fuerte, se necesita mucha energía para liberar a

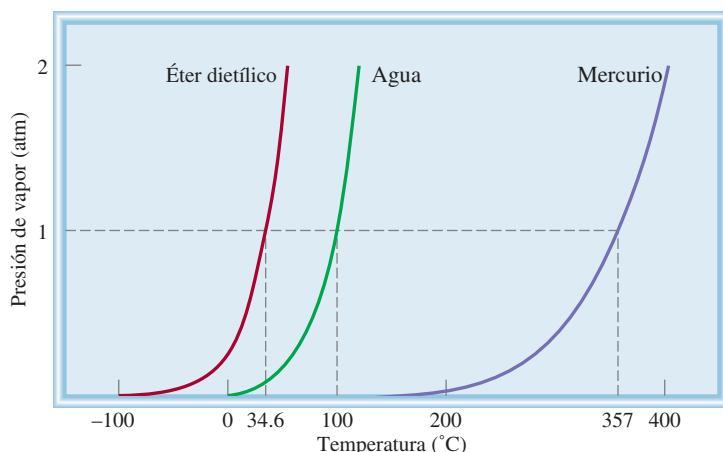



Figura 11.35 Incremento en la presión de vapor con temperatura para tres líquidos. Los puntos de ebullición normales de los líquidos (a 1 atm) se muestran en el eje horizontal. El fuerte enlace metálico en el mercurio produce una presión de vapor mucho más baja del líquido a temperatura ambiente.

las moléculas de la fase líquida. En consecuencia, el líquido tiene una presión de vapor relativamente baja y un elevado calor molar de vaporización.

El análisis previo predice que la presión de vapor de equilibrio (P) de un líquido debería de incrementarse con el aumento de temperatura, como se muestra en la figura 11.35. La relación cuantitativa entre la presión de vapor P de un líquido y la temperatura absoluta T está dada por la ecuación de Clausius[6]-Clapeyron[7]

$$\ln P = -\frac{H_{vap}}{RT} + C \tag{11.2}$$

donde ln es logaritmo natural, R es la constante de los gases (8.314 J/K · mol), y C es una constante. La ecuación de Clausius-Clapeyron tiene la forma de la ecuación de la recta $y = mx + b$:

$$\begin{array}{ccccc} \ln P & = & \left(-\dfrac{\Delta H_{vap}}{R}\right) & \left(\dfrac{1}{T}\right) & + C \\ \updownarrow & & \updownarrow & \updownarrow & \updownarrow \\ y & = & m & x & + b \end{array}$$

Al medir la presión de vapor de un líquido a diferentes temperaturas (vea la figura 11.35) y elaborar una gráfica de ln P contra $1/T$ se determina la pendiente de la recta, que es igual a $-\Delta H_{vap}/R$. (Se supone que ΔH_{vap} es independiente de la temperatura). Éste es el método que se utiliza para determinar los calores de vaporización (tabla 11.6). En la figura 11.36 se muestran los gráficos de ln P contra $1/T$ para agua y éter dietílico. Advierta que la pendiente de la recta para el agua es mayor porque su ΔH_{vap} es mucho mayor.

Si conocemos los valores de ΔH_{vap} y P de un líquido a una temperatura dada, es posible utilizar la ecuación de Clausius-Clapeyron para calcular la presión de vapor del líquido a otra temperatura. A temperaturas T_1 y T_2, las presiones de vapor son P_1 y P_2. A partir de la ecuación (11.2) escribimos

$$\ln P_1 = -\frac{\Delta H_{vap}}{RT_1} + C \tag{11.3}$$

$$\ln P_2 = -\frac{\Delta H_{vap}}{RT_2} + C \tag{11.4}$$

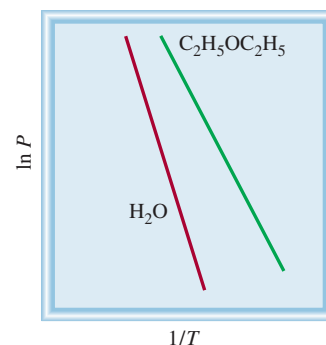



Figura 11.36 Diagramas de ln P contra $1/T$ para el agua y el éter dietílico. La pendiente en cada caso es igual a $-\Delta H_{vap}/R$.

[6] Rudolf Julius Emanuel Clausius (1822-1888). Físico alemán que trabajó principalmente en electricidad, la teoría cinética de los gases y en termodinámica.

[7] Benoit Paul Emile Clapeyron (1799-1864). Ingeniero francés que contribuyó a los aspectos termodinámicos de las máquinas de vapor.

TABLA 11.6 Calores molares de vaporización de una selección de líquidos

Sustancia	Punto de ebullición* (°C)	ΔH_{vap} kJ/mol)
Agua (H_2O)	100	40.79
Argón (Ar)	–186	6.3
Benceno (C_6H_6)	80.1	31.0
Etanol (C_2H_5OH)	78.3	39.3
Éter dietílico ($C_2H_5OC_2H_5$)	34.6	26.0
Mercurio (Hg)	357	59.0
Metano (CH_4)	–164	9.2

* Medido a 1 atm.

Al restar la ecuación (11.4) de la ecuación (11.3) obtenemos

$$\ln P_1 - \ln P_2 = -\frac{\Delta H_{vap}}{RT_1} - \left(-\frac{\Delta H_{vap}}{RT_2}\right)$$

$$= \frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Por tanto,

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{H_{vap}}{R} \quad \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}$$

o

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{H_{vap}}{R} \quad \frac{T_1 - T_2}{T_1T_2} \tag{11.5}$$

El ejemplo 11.7 es una aplicación de la ecuación (11.5).

$C_2H_5OC_2H_5$

EJEMPLO 11.7

El éter dietílico es un líquido orgánico volátil y muy inflamable que se utiliza como disolvente. La presión de vapor del éter dietílico es de 401 mmHg a 18°C. Calcule su presión de vapor a 32°C.

Estrategia Aquí tenemos la presión de vapor del éter dietílico a una temperatura y se pide la presión a otra temperatura. Por tanto, utilizamos la ecuación (11.5).

Solución En la tabla 11.6 se encuentra que $\Delta H_{vap} = 26.0$ kJ/mol. Los datos son

$$P_1 = 401 \text{ mmHg} \qquad P_2 = ?$$
$$T_1 = 18°\text{C} = 291 \text{ K} \qquad T_2 = 32°\text{C} = 305 \text{ K}$$

De la ecuación (11.5) tenemos que

$$\ln \frac{401}{P_2} = \frac{26\,000 \text{ J/mol}}{8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}}\left[\frac{291 \text{ K} - 305 \text{ K}}{(291 \text{ K})(305 \text{ K})}\right]$$

$$= -0.493$$

(*continúa*)

Tomando el antilogaritmo en ambos lados (vea el apéndice 4), obtenemos

$$\frac{401}{P_2} = e^{-0.493} = 0.611$$

Por tanto,

$$P_2 = 656 \text{ mmHg}$$

Verificación Esperamos que la presión de vapor aumente con la temperatura, por lo que la respuesta es razonable.

Ejercicio de práctica La presión de vapor del etanol es de 100 mmHg a 34.9°C. ¿Cuál es su presión de vapor a 63.5°C? (El ΔH_{vap} del etanol es de 39.3 kJ/mol).

Problema similar: 11.86.

Una forma práctica de demostrar la existencia del calor molar de vaporización consiste en frotar un alcohol en las manos, como etanol (C_2H_5OH), isopropanol (C_3H_7OH) o alcohol para frotar. Estos alcoholes tienen un ΔH_{vap} menor que el del agua, de manera que el calor de las manos es suficiente para aumentar la energía cinética de las moléculas de alcohol y evaporarlas. Las manos se sienten frías debido a la pérdida de calor. Este proceso es semejante a la transpiración, una de las formas por las que el cuerpo humano mantiene una temperatura constante. Debido a la fuerza de los puentes de hidrógeno intermoleculares del agua, se necesita una cantidad considerable de energía para evaporar el agua del sudor de la superficie del cuerpo. Esta energía la aporta el calor generado en varios procesos metabólicos.

Usted ha visto que la presión de vapor de un líquido aumenta con la temperatura. Cada líquido tiene una temperatura en la que comienza a hervir. El ***punto de ebullición*** es *la temperatura a la cual la presión de vapor de un líquido es igual a la presión externa*. El punto de ebullición *normal* de un líquido es la temperatura a la cual hierve cuando la presión externa es de 1 atm.

En el punto de ebullición se forman burbujas dentro del líquido. Cuando se forma una burbuja, el líquido que originalmente ocupaba ese espacio es empujado hacia los lados, obligando a que aumente el nivel del líquido en el recipiente. La presión ejercida *sobre* la burbuja es la presión atmosférica más un poco de *presión hidrostática* (es decir, la presión debida a la presencia de líquido). La presión *dentro* de la burbuja se debe sólo a la presión de vapor del líquido. Cuando la presión de vapor se iguala a la presión externa, la burbuja sube a la superficie del líquido y revienta. Si la presión de la burbuja fuera menor que la presión externa, se colapsaría antes de poder subir. Se concluye entonces que el punto de ebullición de un líquido depende de la presión externa. (Casi siempre ignoramos la pequeña contribución de la presión hidrostática.) Por ejemplo, a 1 atm, el agua hierve a 100°C, pero si la presión se reduce a 0.5 atm, el agua hierve a sólo 82°C.

Como el punto de ebullición se define en términos de la presión de vapor del líquido, esperamos que el punto de ebullición se relacione con el calor molar de vaporización: a mayor ΔH_{vap}, mayor será el punto de ebullición. Los datos de la tabla 11.6 confirman más o menos esta predicción. En última instancia, el punto de ebullición y el ΔH_{vap} están determinados por la magnitud de las fuerzas intermoleculares. Por ejemplo, el argón (Ar) y el metano (CH_4), que tienen fuerzas de dispersión débiles, tienen puntos de ebullición bajos y calores molares de vaporización pequeños. El éter dietílico ($C_2H_5OC_2H_5$) tiene un momento dipolar, y las fuerzas dipolo-dipolo explican su punto de ebullición y ΔH_{vap} moderadamente altos. Tanto el etanol (C_2H_5OH) como el agua tienen puentes de hidrógeno fuertes, y son los responsables de sus puntos de ebullición altos y valores de ΔH_{vap} grandes. Los enlaces metálicos fuertes de los átomos de mercurio son la causa de que tenga los mayores puntos de ebullición y ΔH_{vap} de este grupo de líquidos. Es interesante advertir que el punto de ebullición del benceno, que es no polar, es comparable con el del etanol. El benceno tiene un alto grado de polarización debido a la distribución de sus electrones en los orbitales moleculares pi deslocalizados, y las

fuerzas de dispersión entre las moléculas de benceno pueden llegar a ser tan fuertes o aún más que las fuerzas dipolo-dipolo o los puentes de hidrógeno.

Revisión de conceptos

Un estudiante estudia las gráficas de ln P contra $1/T$ de dos líquidos orgánicos: el metanol (CH_3OH) y el éter dimetílico (CH_3OCH_3), como los que se muestran en la figura 11.36. Las pendientes son de -2.32×10^3 K y -4.50×10^3 K, respectivamente. ¿Cómo asignaría el estudiante los valores ΔH_{vap} a estos dos compuestos?

Temperatura y presión críticas

La condensación es lo contrario de la evaporación. En principio, un gas se puede licuar por cualquiera de las dos técnicas siguientes. Al enfriar una muestra de gas disminuye la energía cinética de sus moléculas, por lo que éstas se agregan y forman pequeñas gotas de líquido. De manera alternativa se puede aplicar presión al gas. La compresión reduce la distancia promedio entre las moléculas de tal forma que se mantienen unidas por atracción mutua. Los procesos de licuefacción industrial utilizan una combinación de estos dos métodos.

Toda sustancia tiene una ***temperatura crítica*** (***T_c***), *por arriba de la cual la fase gaseosa no se puede licuar, independientemente de la magnitud de la presión que se aplique*. Ésta es también *la temperatura más alta a la cual una sustancia puede existir en forma líquida*. Dicho de otro modo, por arriba de la temperatura crítica no hay una distinción fundamental entre un líquido y un gas: simplemente se tiene un fluido. La ***presión crítica*** (***P_c***) es *la mínima presión que se debe aplicar para llevar a cabo la licuefacción a la temperatura crítica*. La existencia de la temperatura crítica se explica de manera cualitativa de la siguiente forma. La atracción intermolecular es una cantidad finita para cualquier sustancia dada y es independiente de la temperatura. A temperaturas menores que T_c, esta fuerza es suficiente para mantener unidas a las moléculas (con una presión apropiada) en un líquido. Por arriba de la T_c, el movimiento molecular se vuelve tan enérgico que las moléculas son capaces de liberarse de esta atracción. La figura 11.37 muestra lo que sucede cuando el hexafluoruro de azufre se calienta por arriba de su temperatura crítica (45.5°C) y luego se enfría por debajo de 45.5°C.

Las fuerzas intermoleculares son independientes de la temperatura; la energía cinética de las moléculas se incrementa con la temperatura.

a)

b)

c)

d)

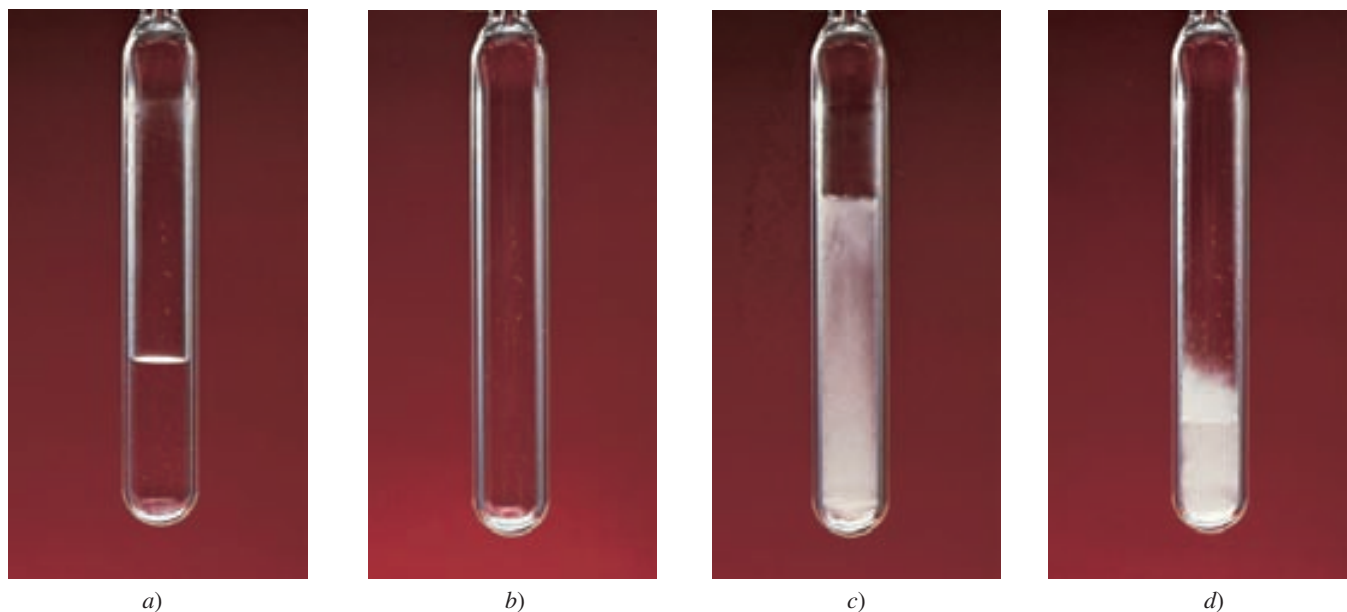



Figura 11.37 Fenómeno crítico del hexafluoruro de azufre. *a*) Por debajo de la temperatura crítica es visible la fase líquida transparente. *b*) Por encima de la temperatura crítica la fase líquida desaparece. *c*) La sustancia se enfría apenas por debajo de su temperatura crítica. La neblina representa la condensación del vapor. *d*) Por último, la fase líquida reaparece.

TABLA 11.7 **Temperaturas críticas y presiones críticas de una selección de sustancias**

Sustancia	T_c (°C)	P_c (atm)
Agua (H_2O)	374.4	219.5
Amoniaco (NH_3)	132.4	111.5
Argón (Ar)	–186	6.3
Benceno (C_6H_6)	288.9	47.9
Dióxido de carbono (CO_2)	31.0	73.0
Etanol (C_2H_5OH)	243	63.0
Éter dietílico ($C_2H_5OC_2H_5$)	192.6	35.6
Hexafluoruro de azufre (SF_6)	45.5	37.6
Hidrógeno molecular (H_2)	–239.9	12.8
Mercurio (Hg)	1 462	1 036
Metano (CH_4)	–83.0	45.6
Nitrógeno molecular (N_2)	–147.1	33.5
Oxígeno molecular (O_2)	–118.8	49.7

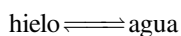
La tabla 11.7 incluye una lista de las temperaturas críticas y las presiones críticas de sustancias comunes. La temperatura crítica de una sustancia refleja la intensidad de sus fuerzas intermoleculares. El benceno, el etanol, el mercurio y el agua, que tienen interacciones moleculares fuertes, también tienen temperaturas críticas altas comparadas con las otras sustancias enumeradas en la tabla.

Equilibrio líquido-sólido

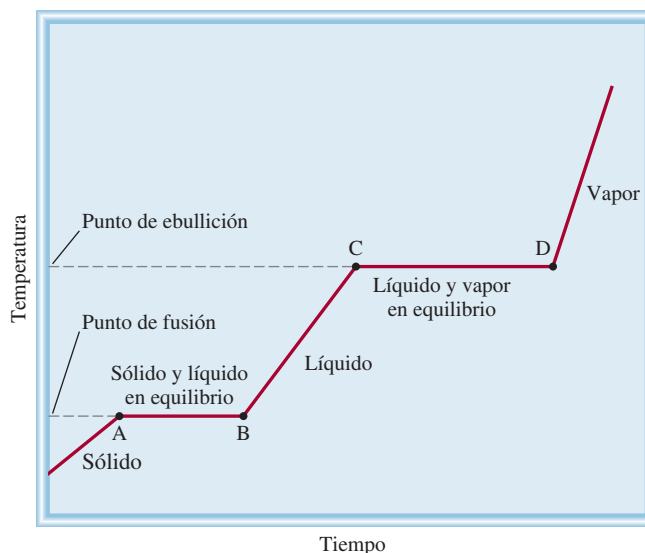
La transformación de un líquido en sólido se conoce como *congelación*; el proceso inverso se denomina *fusión*. El ***punto de fusión** de un sólido* o *el **punto de congelación** de un líquido* es *la temperatura a la cual las fases sólida y líquida coexisten en el equilibrio*. El punto de fusión (o congelación) *normal* de una sustancia es la temperatura a la cual una sustancia se funde (o se congela) a 1 atm de presión. Por lo general, omitimos la palabra “normal” cuando la presión es de 1 atm.

La “fusión” se refiere al proceso de fundido. Por tanto, un “fusible” rompe un circuito eléctrico cuando una lámina metálica se funde debido al calor generado por una corriente eléctrica excesivamente alta.

El equilibrio líquido-sólido más común ocurre entre el agua y el hielo. A 0°C y 1 atm, el equilibrio dinámico está representado por

$$\text{hielo} \rightleftharpoons \text{agua}$$

Una demostración práctica de este equilibrio dinámico lo proporciona un vaso de agua con hielo. Cuando los cubos de hielo se derriten para formar agua, parte del agua entre los cubos de hielo se puede congelar para mantenerlos juntos. Éste no es un verdadero equilibrio dinámico; dado que el vaso no se mantiene a 0°C, llegará un momento en que todos los cubos de hielo se derritan.

La figura 11.38 muestra cómo cambia la temperatura de una sustancia conforme absorbe calor de su entorno. Observamos que a medida que un sólido se calienta, su temperatura aumenta hasta alcanzar su punto de fusión. A esta temperatura, la energía cinética promedio de las moléculas se ha vuelto lo bastante grande como para comenzar a superar las fuerzas intermoleculares que mantenían juntas a estas moléculas en el estado sólido. Inicia una transición de la fase sólida a la líquida, en la cual la absorción de calor se usa para separar más y más moléculas del sólido. Es importante observar que durante esta transición (A $\longrightarrow$ B)

Figura 11.38 Curva de calentamiento típica, desde la fase sólida a la fase gaseosa de una sustancia, pasando por la fase líquida. Debido a que ΔH_{fus} es menor que ΔH_{vap}, una sustancia se funde en menos tiempo que lo que le toma hervir. Esto explica por qué la meseta AB es más corta que la meseta CD. Las pendientes de las líneas de calentamiento del sólido, el líquido y el vapor están determinadas por el calor específico de la sustancia en cada estado.

la energía cinética promedio de las moléculas no cambia, así que la temperatura se mantiene constante. Una vez que la sustancia se ha fundido por completo, una mayor absorción de calor aumenta su temperatura hasta que se alcanza el punto de ebullición (B $\longrightarrow$ C). Aquí, ocurre la transición de la fase líquida a la gaseosa (C $\longrightarrow$ D) en la cual el calor absorbido se usa para romper las fuerzas intermoleculares que unen a las moléculas en la fase líquida, por lo que la temperatura permanece constante. Una vez que esta transición ha llegado a su fin, la temperatura del gas aumenta cuando se le aplica más calor.

El ***calor molar de fusión*** **(**ΔH_{fus}**)** es *la energía necesaria* (comúnmente en kilojoules) *para fundir un mol de un sólido*. La tabla 11.8 muestra los calores molares de fusión para las sustancias enumeradas en la tabla 11.6. Al comparar los datos de las dos tablas se observa que para cada sustancia, ΔH_{fus} es menor que ΔH_{vap}. Esto es congruente con el hecho de que las moléculas de un líquido todavía están estrechamente empacadas, de tal forma que se requiere cierta energía para lograr el reordenamiento del sólido al líquido. Por otro lado, cuando un líquido se evapora, sus moléculas se separan por completo y se necesita una cantidad considerablemente mayor de energía para vencer las fuerzas de atracción.

Como esperamos, el *enfriamiento* de una sustancia tiene el efecto opuesto al calentamiento. Si eliminamos calor de una muestra de gas a una velocidad uniforme, su temperatura disminuye. Conforme se forma el líquido, se libera calor del sistema porque su energía potencial está disminuyendo. A esto se debe que la temperatura del sistema permanezca constante durante la condensación (D $\longrightarrow$ C). Una vez que todo el vapor se ha condensado, la temperatura del líquido comienza a bajar. Por último, al continuar el enfriamiento del líquido se llega a la congelación (B $\longrightarrow$ A).

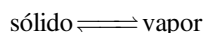
TABLA 11.8 Calores molares de fusión de una selección de sustancias

Sustancias	Punto de fusión* (°C)	ΔH_{fus} (kJ/mol)
Agua (H_2O)	0	6.01
Argón (Ar)	–190	1.3
Benceno (C_6H_6)	5.5	10.9
Etanol (C_2H_5OH)	–117.3	7.61
Éter dietílico ($C_2H_5OC_2H_5$)	–116.2	6.90
Mercurio (Hg)	–39	23.4
Metano (CH_4)	–183	0.84

*Medido a 1 atm.

Un *líquido se puede enfriar temporalmente por debajo de su punto de congelación*. A este proceso se le denomina ***sobreenfriamiento*** y se presenta cuando el calor del líquido se elimina tan rápido que las moléculas literalmente no tienen tiempo de acomodarse en la estructura ordenada de un sólido. Un líquido sobreenfriado es inestable; la agitación leve o la adición de una pequeña "semilla" de un cristal de la misma sustancia hará que se solidifique con rapidez.

Equilibrio sólido-vapor

Los sólidos también experimentan evaporación y, por consiguiente, poseen una presión de vapor. Considere el siguiente equilibrio dinámico:

$$\text{sólido} \rightleftharpoons \text{vapor}$$

El proceso en el cual las moléculas pasan directamente de sólido a vapor se conoce como ***sublimación***. El proceso inverso se denomina ***deposición***, es decir, *las moléculas hacen la transición directa de vapor a sólido*. El naftaleno, la sustancia con la que se fabrican bolitas para combatir la polilla, tiene una presión de vapor (de equilibrio) bastante alta para un sólido (1 mmHg a 53°C); por ello, su vapor picante impregna muy rápido un espacio cerrado. El yodo también sublima. Arriba de la temperatura ambiente, el color violeta del vapor del yodo es fácilmente visible en un recipiente cerrado.

Yodo sólido en equilibrio con su vapor.

Como las moléculas están unidas con más fuerza en un sólido, su presión de vapor suele ser mucho menor que la del líquido correspondiente. *La energía* (por lo general en kilojoules) *necesaria para sublimar un mol de un sólido* recibe el nombre de ***calor molar de sublimación* (**ΔH_{sub}**)**, y es igual a la suma de los calores molares de fusión y de vaporización:

$$\Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_{\text{fus}} + \Delta H_{\text{vap}} \qquad (11.6)$$

La ecuación (11.6) es una demostración de la ley de Hess (vea la sección 6.6). La entalpía, o cambio de calor para todo el proceso, es la misma si la sustancia pasa directamente de sólido a vapor, o si pasa de sólido a líquido y luego a vapor. Observe que la ecuación (11.6) sólo es válida cuando los cambios de fase suceden a la *misma* temperatura. De lo contrario, esta ecuación se considera sólo como una aproximación.

La figura 11.39 resume los tipos de cambios de fase estudiados en esta sección.

Cuando una sustancia se calienta, aumenta su temperatura y, en algún momento, experimentará un cambio de fase. Para calcular el cambio de energía total para este proceso debemos incluir todos los pasos que se indican en el ejemplo 11.8.

Figura 11.39 Los diferentes cambios de fase por los que una sustancia puede pasar.

EJEMPLO 11.8

Calcule la cantidad de energía (en kilojoules) que se necesita para calentar 346 g de agua líquida desde 0º a 182ºC. Suponga que el calor específico del agua es de 4.184 J/g · °C en todo el intervalo líquido y que el calor específico del vapor es de 1.99 J/g · °C.

Estrategia El cambio de calor (q) en cada etapa está dado por $q = ms\Delta t$, donde m es la masa del agua, s es el calor específico y Δt es el cambio de temperatura. Si hay un cambio de fase, como vaporización, entonces q estará dado por $n\Delta H_{\text{vap}}$, donde n es el número de moles de agua.

Solución El cálculo se puede dividir en tres pasos.

Paso 1: Calentamiento del agua desde 0ºC hasta 100ºC

Usando la ecuación (6.12) tenemos que

$$\begin{aligned} q_1 &= ms\Delta t \\ &= (346\text{ g})(4.184\text{ J/g}\cdot{}^\circ\text{C})(100^\circ\text{C} - 0^\circ\text{C}) \\ &= 1.45 \times 10^5\text{ J} \\ &= 145\text{ kJ} \end{aligned}$$

(*continúa*)

Paso 2: Evaporación de 346 g de agua a 100ºC (un cambio de fase)
En la tabla 11.6 vemos que ΔH_{vap} = 40.79 kJ/mol para el agua, así que

$$q_2 = 346 \text{ g } H_2O \times \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18.02 \text{ g } H_2O} \times \frac{40.79 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } H_2O}$$
$$= 783 \text{ kJ}$$

Paso 3: Calentamiento del vapor de 100ºC a 182ºC

$$q_3 = ms\Delta t$$
$$= (346 \text{ g})(1.99 \text{ J/g} \cdot °C)(182°C - 100°C)$$
$$= 5.65 \times 10^4 \text{ J}$$
$$= 56.5 \text{ kJ}$$

La energía global requerida está dada por

$$q_{global} = q_1 + q_2 + q_3$$
$$= 145 \text{ kJ} + 783 \text{ kJ} + 56.5 \text{ kJ}$$
$$= 985 \text{ kJ}$$

Verificación Todos los valores de *q*s tienen signo positivo, lo que concuerda con el hecho de que se absorbe calor para elevar la temperatura desde 0ºC hasta 182ºC. También, como se esperaba, se absorbió mucho más calor durante la transición de fase.

Problema similar: 11.78.

Ejercicio de práctica Calcule el calor liberado cuando 68.0 g de vapor a 124ºC se convierten en agua a 45ºC.

11.9 Diagramas de fases

Las relaciones completas entre las fases sólida, líquida y de vapor se representan mejor en una sola gráfica conocida como diagrama de fases. Un ***diagrama de fases*** resume *las condiciones en las cuales una sustancia existe como sólido, líquido* o *gas*. En esta sección analizaremos los diagramas de fases del agua y del dióxido de carbono.

El agua

En la figura 11.40*a*) se presenta el diagrama de fases del agua. La gráfica se divide en tres regiones y cada una representa una fase pura. La línea que separa dos de las regiones indica las condiciones en las que estas dos fases pueden estar en equilibrio. Por ejemplo, la curva trazada entre las fases líquida y vapor muestra la variación de la presión de vapor con la temperatura. (Compare esta curva con la figura 11.35.) Del mismo modo, las otras dos curvas indican las condiciones para que se establezca un equilibrio entre el hielo y el agua líquida, y entre el hielo y el vapor de agua. (Observe que la línea que limita las fases sólida-líquida tiene pendiente negativa.) El punto en el que se unen las tres curvas se denomina ***punto triple***, y corresponde a *la única condición en la que las tres fases pueden estar en equilibrio entre sí*. Para el agua, este punto está a 0.01°C y 0.006 atm.

Los diagramas de fases permiten predecir los cambios en el punto de fusión y en el punto de ebullición de una sustancia debido a los cambios de la presión externa. También permiten anticipar las direcciones de las transiciones de las fases producidas por los cambios de temperatura y presión. Los puntos normales de fusión y de ebullición del agua a 1 atm de presión son 0°C y 100°C, respectivamente. ¿Qué pasaría si el agua se fundiera o hirviera a alguna otra presión? La figura 11.40*b*) muestra que si la presión aumenta por arriba de 1 atm, incrementará

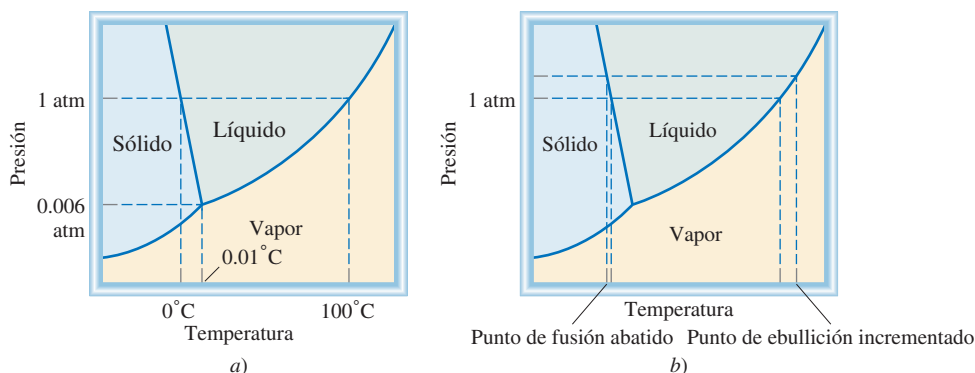



Figura 11.40 *a*) Diagrama de fases del agua. Cada línea sólida entre dos fases especifica las condiciones de presión y temperatura en las cuales pueden coexistir dos fases en equilibrio. El punto en el que las tres fases pueden existir en equilibrio (0.006 atm y 0.01ºC) se denomina punto triple. *b*) En este diagrama de fases puede apreciarse que a medida que se incrementa la presión del hielo desciende su punto de fusión y que al incrementar la presión del agua líquida se eleva su punto de ebullición.

el punto de ebullición y disminuirá el punto de fusión. Una disminución de la presión abatirá el punto de ebullición e incrementará el punto de fusión.

Dióxido de carbono

El diagrama de fases del dióxido de carbono (figura 11.41) tiene mucha semejanza con el del agua, con una excepción importante: la pendiente de la curva entre las fases sólida y líquida es positiva. De hecho, esto es válido para casi todas las demás sustancias. El agua se comporta de otra forma porque el hielo es menos denso que el agua líquida. El punto triple del dióxido de carbono está a 5.2 atm y –57°C.

Conviene hacer una observación interesante acerca del diagrama de fases de la figura 11.41. Como se ve, toda la fase líquida está muy por arriba de la presión atmosférica; por consiguiente, es imposible que el dióxido de carbono sólido se funda a la presión de 1 atm. En cambio, cuando el CO_2 sólido se calienta a –78°C se sublima. De hecho, el dióxido de carbono sólido se conoce como hielo seco porque parece hielo y *no se funde* (figura 11.42). Por esta propiedad, el hielo seco se utiliza como refrigerante.

Sólido

Líquido

Vapor

Presión

5.2 atm

1 atm

–78˚C –57˚C

Temperatura

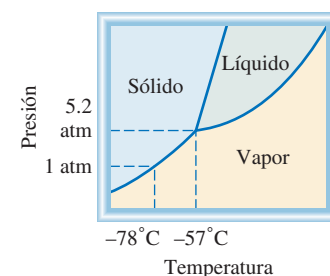



Figura 11.41 Diagrama de fases del dióxido de carbono. Observe que la línea divisoria entre sólido y líquido tiene una pendiente positiva. La fase líquida no es estable por debajo de 5.2 atm, así que sólo las fases sólidas y de vapor pueden existir en condiciones atmosféricas.

Revisión de conceptos

Aquí se muestra el diagrama de fases del helio. El helio es la única sustancia que tiene dos fases diferentes llamadas helio I y helio II. *a*) ¿Cuál es la temperatura máxima a la que puede existir el helio II? *b*) ¿Cuál es la presión mínima a la que el helio sólido puede existir? *c*) ¿Cuál es el punto de ebullición normal del helio I? *d*) ¿El helio sólido se puede sublimar? *e*) ¿Cuántos puntos triples hay?

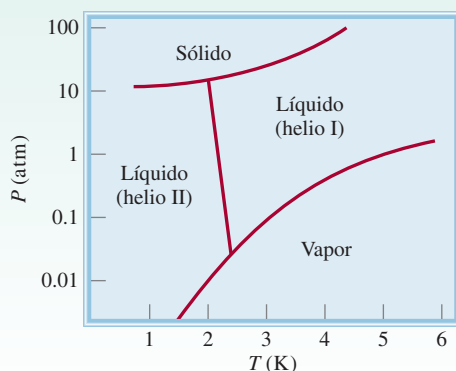



Figura 11.42 En condiciones atmosféricas, el dióxido de carbono sólido no se funde; sólo puede sublimarse. El dióxido de carbono gaseoso frío ocasiona que el vapor de agua cercano se condense y forme una neblina.

QUÍMICA *en acción*

Hervir un huevo en la cima de una montaña, las ollas de presión y el patinaje sobre hielo

El equilibrio de fases se ve afectado por la presión externa. Según las condiciones atmosféricas, el punto de ebullición y el punto de congelación del agua pueden desviarse apreciablemente a partir de 100°C y 0°C, respectivamente, como podremos observar a continuación.

Hervir un huevo en la cima de una montaña

Suponga que acaba de escalar el Pico de Pike en Colorado. Para recuperar su fortaleza después de un extenuante trabajo, decide hervir un huevo y comerlo. Para su sorpresa, el agua parece hervir con más rapidez que de costumbre, pero después de 10 minutos en el agua hirviendo, el huevo aún no se cuece. Un poco de conocimiento de los equilibrios de fases le hubiera evitado la desilusión de romper el huevo y ver un huevo crudo (en especial si era el único huevo que traía consigo). La cumbre del pico Peak se encuentra a 14 000 pies (4 275 m) sobre el nivel del mar. A esta altitud, la presión atmosférica es de aproximadamente 0.6 atm. En la figura 11.40*b*) podemos observar que el punto de ebullición del agua desciende con la presión, por lo que a una presión más baja el agua hervirá de manera aproximada a 86°C. Sin embargo, no es la ebullición sino la cantidad de calor que se suministra al huevo lo que realiza la verdadera cocción, y la cantidad de calor suministrado es proporcional a la temperatura del agua. Por esta razón, tomará considerablemente más tiempo, quizá unos 30 minutos, para que el huevo esté completamente cocido.

Ollas de presión

El efecto de la presión sobre el punto de ebullición también explica por qué las ollas de presión ahorran tiempo en la cocina. Una olla de presión consiste en un contenedor sellado que permite que el vapor escape sólo cuando excede cierta presión. La presión que se ejerce sobre el agua en la olla es la suma de la presión atmosférica y la presión del vapor. En consecuencia, el agua en la olla de presión hervirá a una temperatura mayor que 100°C y los alimentos dentro de ella estarán más calientes y se cocinarán con mayor rapidez.

Patinaje sobre hielo

Ahora analizaremos el equilibrio hielo-agua. La pendiente negativa de la curva de sólido-líquido significa que el punto de fusión del hielo disminuye con el aumento de la presión externa, como se muestra en la figura 11.40*b*). Este fenómeno hace posible el patinaje sobre hielo. Debido a que los patines tienen cuchillas muy delgadas, una persona de 130 libras (59 kg) ejerce una presión equivalente a 500 atm sobre el hielo. (Recuerde que la presión se define como fuerza por unidad de área.) En consecuencia, a una temperatura menor a 0°C, el hielo bajo los patines se funde y la película de agua formada bajo las cuchillas facilita el movimiento del patinador sobre el hielo. Los cálculos muestran que el punto de fusión del hielo disminuye en 7.4×10^{-3}°C cuando la presión se incrementa 1 atm. Así, cuando la presión ejercida sobre el hielo por el patinador es de 500 atm, el punto de fusión desciende a $-(500 \times 7.4 \times 10^{-3})$, o –3.7°C. En realidad, resulta que la fricción entre las cuchillas y el hielo es la principal causa de la fusión del hielo. Esto explica por qué es posible patinar en espacios al aire libre aun cuando la temperatura descienda por debajo de –20°C.

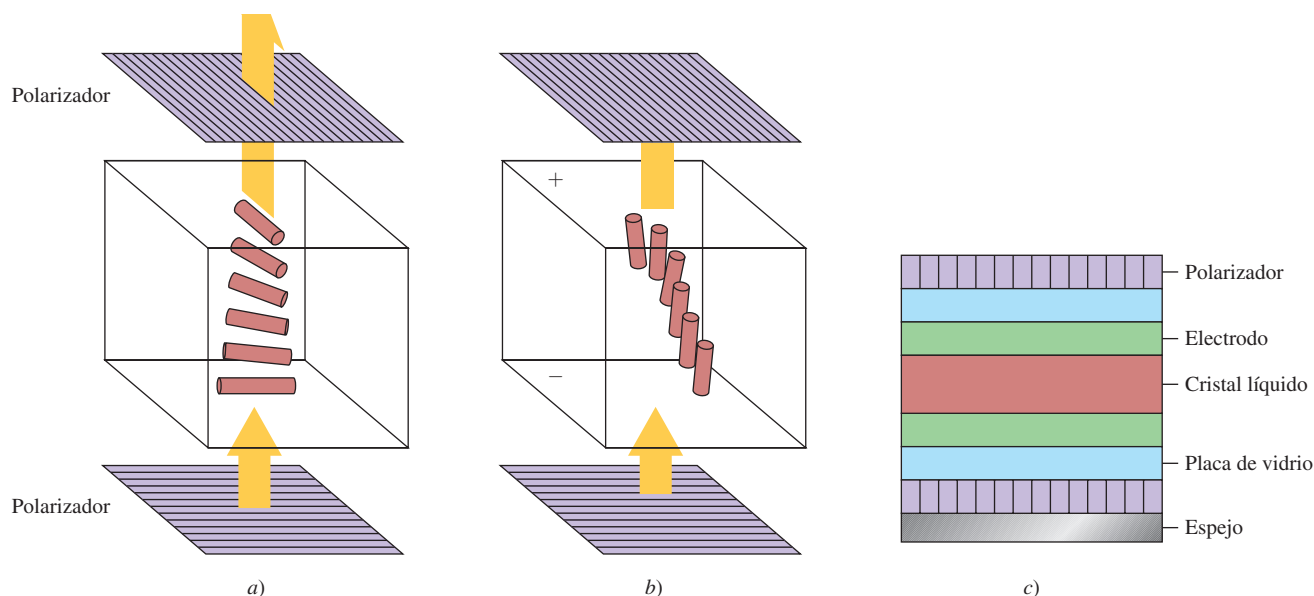
La presión que el patinador ejerce sobre el hielo hace descender su punto de fusión, y la capa de agua formada bajo los patines actúa como lubricante entre el patinador y el hielo.

QUÍMICA *en acción*

Cristales líquidos

Es muy clara la distinción entre el estado altamente ordenado de un sólido cristalino y la distribución molecular más aleatoria de los líquidos. Por ejemplo, el hielo cristalino y el agua líquida son muy distintos en este aspecto. Sin embargo, existe un tipo de sustancias que tienden a un ordenamiento tal que, antes de fundirse, el cristal forma un líquido lechoso conocido como *estado paracristalino*, cuyas propiedades son características de un cristal. A temperaturas elevadas, este líquido lechoso se transforma bruscamente en un líquido translúcido que se comporta como cualquier líquido. A este tipo de sustancias se le conoce como *cristales líquidos*.

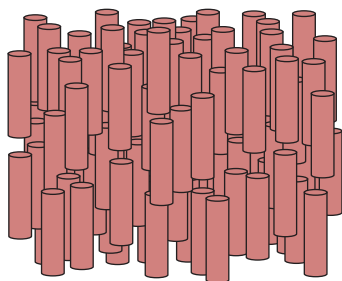
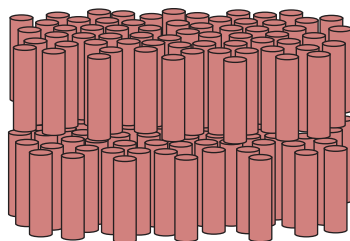
Las moléculas que exhiben cristalinidad líquida suelen ser largas y en forma de barra. Los cristales líquidos termotrópicos son un tipo de cristales de particular importancia que se forman cuando el sólido se calienta. Las dos estructuras más comunes de estos cristales son las estructuras nemática y esméctica. En los cristales líquidos esmécticos, el largo eje de las moléculas es perpendicular al plano de las capas. Como éstas pueden deslizarse entre sí, la sustancia posee las propiedades mecánicas de un sólido bidimensional. Los cristales líquidos nemáticos son menos ordenados. Sus moléculas están alineadas con los ejes largos paralelos, pero no se separan en capas.

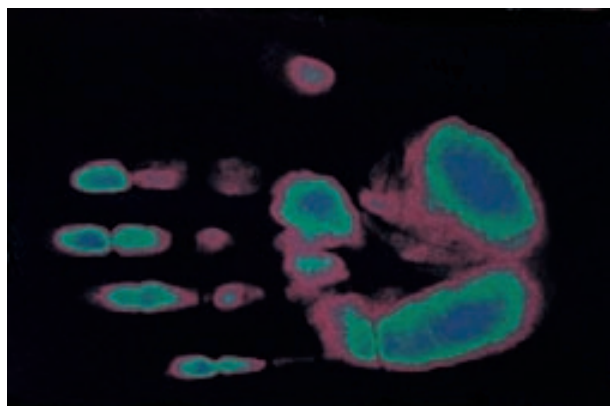
Los cristales líquidos termotrópicos tienen muchas aplicaciones en la ciencia, la tecnología y la medicina. Los visores en blanco y negro de los relojes y las calculadoras se basan en las propiedades de estas sustancias. Sobre las superficies internas superior e inferior de la celda cristalina líquida se aplican agentes transparentes que tienen la capacidad de alinear moléculas. Los agentes formados de óxido de estaño (SnO_2) orientan preferentemente a las moléculas de la fase nemática en una disposición de 90° una con respecto de otra. De esta manera, las moléculas quedan "torcidas" en toda la fase cristalina líquida. Con un ajuste adecuado, esta torsión rota el plano de polarización en 90° y deja pasar la luz a través de dos polarizadores

Pantalla de cristal líquido (LCD, siglas del término en inglés, liquid crystal display) que utiliza cristales líquidos nemáticos. Las moléculas que están en contacto con la superficie inferior y superior de la celda están alineadas entre sí en ángulos rectos. *a*) La torsión en la orientación molecular entre las superficies se ajusta de manera que gire 90º el plano de la luz polarizada, lo que permite que ésta atraviese el polarizador superior. En consecuencia, la celda se ve transparente. *b*) Cuando se aplica un campo eléctrico, las moléculas se orientan a lo largo de la dirección del campo, el plano de la luz polarizada no puede atravesar el polarizador superior, y la celda se oscurece. *c*) Corte transversal de una pantalla LCD, que se utiliza en relojes y calculadoras.

(*continúa*)

(*continuación*)

(situados entre sí a 90°). Al aplicar un campo eléctrico, las moléculas nemáticas experimentan un torque (torsión o rotación) que las obliga a alinearse en dirección del campo. Ahora, la luz polarizada incidente no puede pasar a través del polarizador superior. En los relojes y calculadoras se coloca un espejo abajo del polarizador inferior. Cuando no se aplica un campo eléctrico, la luz reflejada pasa a través de los dos polarizadores y la celda se ve límpida por arriba. Al activar el campo eléctrico, la luz incidente que llega de la parte superior no puede pasar al polarizador inferior para alcanzar el reflector, y la celda se torna oscura. El voltaje que se aplica en una capa nemática de unos 10 μm de espesor (1 $\mu m = 10^{-6}$ m) suele ser de unos cuantos voltios. El tiempo de respuesta de las moléculas para alinearse y relajarse cuando se activa o desactiva el campo eléctrico es del orden de los ms (1 ms = 10^{-3} s).

Los cristales líquidos colestéricos son otro tipo de cristales líquidos termotrópicos. Estos cristales cambian de color con la temperatura, por lo cual son muy útiles como termómetros sensibles. Por ejemplo, en metalurgia sirven para detectar la tensión de los metales, las fuentes de calor y las vías de conducción. En medicina, sirven para medir la temperatura del cuerpo en sitios específicos. Esta técnica es una herramienta muy valiosa para el diagnóstico de infecciones y crecimiento de tumores (por ejemplo, los tumores de mama). Las infecciones localizadas y los tumores aumentan la velocidad metabólica, y por tanto, la temperatura de los tejidos afectados. Con ayuda de una delgada película de cristal líquido, un médico puede detectar si una infección o un tumor están presentes midiendo el cambio de color como respuesta a la diferencia de temperatura.

Nemática

Esméctica

Alineación de las moléculas en dos tipos de cristales líquidos. Los cristales líquidos nemáticos se comportan como un sólido unidimensional, y los cristales líquidos esmécticos como un sólido bidimensional.

Termograma de cristal líquido. El color rojo representa la temperatura más alta y el color azul la más baja.

Ecuaciones básicas

$2d \text{ sen } \theta = n\lambda$ (11.1) Ecuación de Bragg para calcular la distancia entre planos de átomos en una retícula cristalina.

$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT} + C$ (11.2) Ecuación de Clausius-Clapeyron para determinar ΔH_{vap} de un líquido.

$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R}\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}\right)$ (11.5) Para calcular ΔH_{vap}, la presión de vapor o el punto de ebullición de un líquido.

$\Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_{\text{fus}} + \Delta H_{\text{vap}}$ (11.6) Aplicación de la ley de Hess.

Resumen de conceptos

1. Todas las sustancias existen en uno de tres estados: gaseoso, líquido o sólido. La principal diferencia entre el estado condensado y el gaseoso es la distancia que separa a las moléculas.
2. Las fuerzas intermoleculares actúan entre las moléculas o entre las moléculas y los iones. Estas fuerzas de atracción casi siempre son mucho más débiles que las fuerzas de enlace.
3. Las fuerzas dipolo-dipolo y las fuerzas ion-dipolo atraen moléculas con momentos dipolares hacia otras moléculas polares o iones.
4. Las fuerzas de dispersión se deben a los momentos dipolares temporales inducidos en moléculas ordinariamente no polares. El grado con el cual un momento dipolar puede ser inducido en una molécula se llama polarizabilidad. Con el término "fuerzas de van der Waals" se hace referencia a las interacciones dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido y fuerzas de dispersión.
5. El puente (o enlace de hidrógeno) es una interacción dipolo-dipolo relativamente fuerte entre un enlace polar que contiene un átomo de hidrógeno y un átomo electronegativo de O, N o F. Los puentes de hidrógeno son muy fuertes, en especial entre las moléculas de agua.
6. Los líquidos tienden a adoptar una geometría con el mínimo del área superficial. La tensión superficial es la energía necesaria para expandir el área superficial de un líquido; las fuerzas intermoleculares grandes conducen a una mayor tensión superficial.
7. La viscosidad es una medida de la resistencia de un líquido a fluir; esta propiedad disminuye con el aumento de temperatura.
8. Las moléculas de agua en el estado sólido forman una red tridimensional en la que cada átomo de oxígeno está unido por enlaces covalentes a dos átomos de hidrógeno, así como a otros por puentes de hidrógeno. Esta estructura única explica por qué el hielo es menos denso que el agua líquida, propiedad que permite la supervivencia de los seres vivos bajo el hielo en estanques y lagos en los climas fríos.
9. El agua se encuentra también idealmente ubicada por su papel eológico gracias a su alto calor específico, otra propiedad que le imparten los fuertes puentes de hidrógeno. Los grandes depósitos de agua tienen la capacidad de moderar el clima del planeta al absorber y generar cantidades sustanciales de calor con sólo pequeños cambios en su temperatura.
10. Todos los sólidos son cristalinos (con una estructura regular de átomos, iones o moléculas) o amorfos (sin una estructura regular). El vidrio es un ejemplo de un sólido amorfo.
11. La unidad estructural básica de un sólido cristalino es la celda unitaria, la cual se repite para formar un retículo cristalino tridimensional. La difracción de rayos X ha permitido obtener información vasta para conocer las estructuras de los cristales.
12. Los cuatro tipos de cristales y las fuerzas que mantienen unidas a sus partículas son: cristales iónicos, unidos por enlaces iónicos; cristales covalentes unidos por enlaces covalentes; cristales moleculares, unidos por fuerzas de van der Waals o puentes de hidrógeno, y cristales metálicos, unidos por enlaces metálicos.
13. Un líquido contenido en un recipiente cerrado establece un equilibrio dinámico entre la evaporación y la condensación. En estas condiciones la presión del vapor sobre el líquido es la presión de vapor de equilibrio, conocida simplemente como "presión de vapor".
14. En el punto de ebullición, la presión de vapor de un líquido es igual a la presión externa. El calor molar de vaporización de un líquido, es decir, la energía necesaria para evaporar un mol del líquido, se puede determinar al medir la presión de vapor del líquido en función de la temperatura y con la ecuación de Clausius–Clapeyron [ecuación (11.2)]. El calor molar de fusión de un sólido es la energía necesaria para fundir un mol del sólido.
15. Para cada sustancia hay una temperatura, denominada temperatura crítica, por arriba de la cual no es posible licuar su fase gaseosa.
16. Las relaciones entre las fases de una sola sustancia se representan mediante un diagrama de fases, donde cada región representa una fase pura, y los límites entre las regiones muestran las temperaturas y presiones a las cuales dos fases están en equilibrio. En el punto triple, las tres fases están en equilibrio.

Términos básicos

Adhesión, p. 469
Calor molar de fusión (ΔH_{fus}), p. 496
Calor molar de sublimación (ΔH_{sub}), p. 497
Calor molar de vaporización (ΔH_{vap}), p. 490
Cambios de fase, p. 489
Celda unitaria, p. 473
Cohesión, p. 469
Condensación, p. 490
Deposición, p. 497
Diagrama de fases, p. 498
Difracción de rayos X, p. 480
Dipolo inducido, p. 464
Empaquetamiento compacto, p. 476
Equilibrio dinámico, p. 490
Evaporación, p. 489
Fase, p. 462
Fuerzas de dispersión, p. 465
Fuerzas de van der Waals, p. 463
Fuerzas dipolo-dipolo, p. 463
Fuerzas intermoleculares, p. 463
Fuerzas intramoleculares, p. 463
Fuerzas ion-dipolo, p. 463
Número de coordinación, p. 475
Presión crítica (P_c), p. 494
Presión de vapor de equilibrio, p. 490
Puente de hidrógeno, p. 467
Punto de congelación, p. 495
Punto de ebullición, p. 493
Punto de fusión, p. 495
Punto triple, p. 498
Sobreenfriamiento, p. 497
Sólido amorfo, p. 486
Sólido cristalino, p. 472
Sublimación, p. 497
Temperatura crítica (T_c), p. 494
Tensión superficial, p. 469
Vaporización, p. 489
Vidrio, p. 486
Viscosidad, p. 470

Preguntas y problemas

Fuerzas intermoleculares

Preguntas de repaso

11.1 Proponga un ejemplo para cada tipo de fuerzas intermoleculares: *a*) interacción dipolo-dipolo, *b*) interacción dipolo-dipolo inducido, *c*) interacción ion-dipolo, *d*) fuerzas de dispersión, *e*) fuerzas de van der Waals.

11.2 Explique el término “polarizabilidad”. ¿Qué clase de moléculas tienden a ser muy polarizables? ¿Qué relación existe entre la polarizabilidad y las fuerzas intermoleculares?

11.3 Explique la diferencia entre un momento dipolar temporal y un momento dipolar permanente.

11.4 Mencione alguna evidencia de que todos los átomos y moléculas ejercen entre sí fuerzas de atracción.

11.5 ¿Qué propiedades físicas se deberían considerar al comparar la intensidad de las fuerzas intermoleculares en los sólidos y los líquidos?

11.6 ¿Cuáles elementos pueden participar en los puentes de hidrógeno? ¿Por qué el hidrógeno es único en este tipo de interacción?

Problemas

11.7 Los compuestos Br_2 e ICl tienen el mismo número de electrones, pero el Br_2 se funde a –7.2°C y el ICl se funde a 27.2°C. ¿Por qué?

11.8 Si viviera en Alaska, ¿cuál de los siguientes gases naturales almacenaría en un tanque a la intemperie durante el invierno?: metano (CH_4), propano (C_3H_8) o butano (C_4H_{10}). Justifique su elección.

11.9 Los compuestos binarios de hidrógeno de los elementos del grupo 4A y sus puntos de ebullición son: CH_4, –162°C; SiH_4, –112°C; GeH_4, –88°C y SnH_4, –52°C. Explique el incremento de los puntos de ebullición desde CH_4 hasta SnH_4.

11.10 Mencione los tipos de fuerzas intermoleculares que hay entre las moléculas (o unidades básicas) en cada una de las siguientes especies: *a*) benceno (C_6H_6), *b*) CH_3Cl, *c*) PF_3, *d*) NaCl, *e*) CS_2.

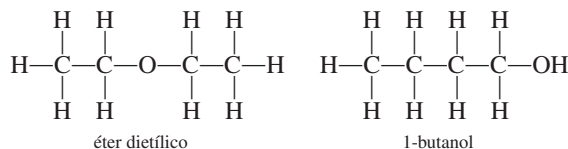
11.11 El amoniaco es al mismo tiempo donador y aceptor de hidrógeno en la formación de puentes de hidrógeno. Dibuje un diagrama que muestre los puentes de hidrógeno de una molécula de amoniaco con otras dos moléculas de amoniaco.

11.12 ¿Cuáles de las especies siguientes son capaces de unirse entre sí mediante puentes de hidrógeno? *a*) C_2H_6, *b*) HI, *c*) KF, *d*) BeH_2, *e*) CH_3COOH.

11.13 Organice los siguientes compuestos en orden creciente según su punto de ebullición: RbF, CO_2, CH_3OH, CH_3Br. Justifique su elección.

11.14 El éter dietílico tiene un punto de ebullición de 34.5°C, y el 1-butanol tiene un punto de ebullición de 117°C:

```
   H  H     H  H          H  H  H  H
   |  |     |  |          |  |  |  |
H—C—C—O—C—C—H       H—C—C—C—C—OH
   |  |     |  |          |  |  |  |
   H  H     H  H          H  H  H  H
```

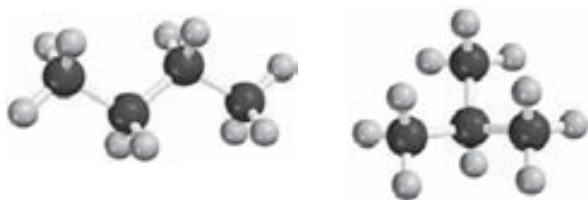
éter dietílico 1-butanol

Los dos compuestos tienen el mismo tipo y número de átomos. Explique por qué son distintos sus puntos de ebullición.

11.15 ¿De cuál miembro de cada uno de los siguientes pares de sustancias se esperaría que tuviera el punto de ebullición más alto? *a*) O_2 y Cl_2, *b*) SO_2 y CO_2, *c*) HF y HI.

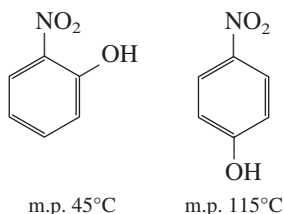
11.16 ¿De cuál sustancia de cada uno de los siguientes pares se esperaría que tuviera el punto de ebullición más alto? *a*) Ne o Xe, *b*) CO_2 o CS_2, *c*) CH_4 o Cl_2, *d*) F_2 o LiF, *e*) NH_3 o PH_3. Explique su elección.

11.17 Explique, en función de las fuerzas intermoleculares, por qué: *a*) el NH_3 tiene un punto de ebullición más alto que el CH_4, y *b*) el KCl tiene un punto de fusión mayor que el del I_2.

11.18 ¿Qué tipo de fuerzas de atracción se deben superar para: *a*) fundir el hielo, *b*) hacer entrar en ebullición el bromo molecular, *c*) fundir el yodo sólido y *d*) disociar el F_2 en átomos de F?

11.19 Los siguientes compuestos tienen las mismas fórmulas moleculares (C_4H_{10}). ¿Cuál compuesto tendría el punto de ebullición más alto?

11.20 Explique a qué se debe la diferencia en los puntos de fusión de los compuestos siguientes:

NO_2, OH (orto) — m.p. 45°C

NO_2, OH (para) — m.p. 115°C

(*Sugerencia:* Sólo uno de los dos puede formar puentes de hidrógeno intramoleculares.)

Propiedades de los líquidos

Preguntas de repaso

11.21 ¿Por qué los líquidos, a diferencia de los gases, son prácticamente incompresibles?

11.22 ¿Qué es la tensión superficial? ¿Qué relación existe entre esta propiedad y las fuerzas intermoleculares? ¿Cómo cambia la tensión superficial con la temperatura?

11.23 A pesar de que el acero inoxidable es mucho más denso que el agua, una navaja de afeitar de acero inoxidable puede flotar en el agua. ¿Por qué?

11.24 Utilice el agua y el mercurio como ejemplos para explicar la adhesión y la cohesión.

11.25 Un vaso se puede llenar con agua justo por encima del borde. ¿Por qué el agua no se derrama?

11.26 Dibuje diagramas que muestren la acción capilar de: *a*) el agua y *b*) el mercurio en tres tubos de diferente radio.

11.27 ¿Qué es la viscosidad? ¿Cuál es la relación entre las fuerzas intermoleculares y la viscosidad?

11.28 ¿Por qué la viscosidad de un líquido disminuye con el aumento en su temperatura?

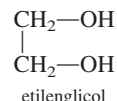
11.29 ¿Por qué el hielo es menos denso que el agua?

11.30 Las tuberías de agua que están a la intemperie se tienen que drenar o aislar durante el invierno en los climas fríos. ¿Por qué?

Problemas

11.31 ¿Cuál de los siguientes líquidos tiene mayor tensión superficial: etanol (C_2H_5OH) o éter dimetílico (CH_3OCH_3)?

11.32 ¿Cuál es la viscosidad del etilenglicol respecto del etanol y el glicerol? (Vea la tabla 11.3.)

$CH_2—OH$
|
$CH_2—OH$
etilenglicol

Estructura cristalina

Preguntas de repaso

11.33 Defina los términos siguientes: sólido cristalino, punto reticular, celda unitaria, número de coordinación, empaquetamiento compacto.

11.34 Describa la geometría de las siguientes celdas cúbicas: cúbica simple, cúbica centrada en el cuerpo, cúbica centrada en las caras. ¿Cuál de estas estructuras daría la densidad más alta para el mismo tipo de átomos? ¿Cuál daría la densidad más baja?

11.35 Clasifique los estados sólidos en función de los tipos de cristales de los elementos del tercer periodo de la tabla periódica. Prediga la tendencia en sus puntos de fusión y de ebullición.

11.36 Los puntos de fusión de los óxidos de los elementos del tercer periodo están entre paréntesis: Na_2O (1275°C), MgO (2800°C), Al_2O_3 (2045°C), SiO_2 (1610°C), P_4O_{10} (580°C), SO_3 (16.8°C), Cl_2O_7 (−91.5°C). Clasifique estos sólidos según los tipos de cristales que forman.

Problemas

11.37 ¿Cuál es el número de coordinación de cada esfera en: *a*) una celda cúbica simple, *b*) una celda cúbica centrada en el cuerpo y *c*) una celda cúbica centrada en las caras? Suponga que todas las esferas son iguales.

11.38 Calcule el número de esferas que se encontrarían en los puntos reticulares de una celda cúbica simple, una celda cúbica centrada en el cuerpo y una celda cúbica centrada en las caras. Suponga que todas las esferas son iguales.

11.39 El hierro metálico cristaliza en una red cúbica. La longitud de la arista de la celda unitaria es de 287 pm. La densidad del hierro es de 7.87 g/cm^3. ¿Cuántos átomos de hierro hay dentro de una celda unitaria?

11.40 El bario metálico cristaliza en una red cúbica centrada en el cuerpo (los átomos de Ba están ubicados únicamente en los puntos reticulares). La longitud de la arista de la celda unitaria es de 502 pm, y la densidad del metal es de 3.50 g/cm^3. Con esta información, calcule el número

de Avogadro. [*Sugerencia*: Primero calcule el volumen (en cm^3) que ocupa 1 mol de átomos de Ba en las celdas unitarias. Luego calcule el volumen (en cm^3) que ocupa un átomo de Ba en la celda unitaria. Suponga que los átomos de Ba ocupan 68% de la celda unitaria.]

11.41 El vanadio cristaliza en una red cúbica centrada en el cuerpo (los átomos de V ocupan únicamente los puntos reticulares). ¿Cuántos átomos de V hay en una celda unitaria?

11.42 El europio cristaliza en una red cúbica centrada en el cuerpo (los átomos de Eu ocupan únicamente los puntos reticulares). La densidad del Eu es de 5.26 g/cm^3. Calcule la longitud de la arista de la celda unitaria, en pm.

11.43 El silicio cristalino tiene una estructura cúbica. La longitud de la arista de la celda unitaria es de 543 pm. La densidad del sólido es de 2.33 g/cm^3. Calcule el número de átomos de Si en cada celda unitaria.

11.44 Una celda cúbica centrada en las caras contiene 8 átomos X en los vértices de la celda y 6 átomos Y en las caras. ¿Cuál es la fórmula empírica del sólido?

Difracción de rayos X por los cristales

Preguntas de repaso

11.45 Defina la difracción de rayos X. ¿Cuáles son las longitudes de onda características (en nanómetros) de los rayos X? (Vea la figura 7.4.)

11.46 Escriba la ecuación de Bragg. Defina cada término y describa cómo se puede emplear esta ecuación para medir las distancias interatómicas.

Problemas

11.47 Cuando los rayos X de 0.090 nm de longitud de onda son difractados por un cristal metálico, el ángulo de difracción de primer orden (n = 1) que se mide es de 15.2°. ¿Cuál es la distancia (en pm) entre los planos de átomos que difractan?

11.48 La distancia entre los planos de un cristal de NaCl es de 282 pm. Los rayos X son difractados de estos planos a un ángulo de 23.0°. Considere que n = 1 y calcule, en nm, la longitud de onda de los rayos X.

Tipos de cristales

Preguntas de repaso

11.49 Describa y dé ejemplos de los siguientes tipos de cristales: *a*) iónicos, *b*) covalentes, *c*) moleculares y *d*) metálicos.

11.50 ¿Por qué los metales son buenos conductores del calor y la electricidad? ¿Por qué la capacidad de un metal para conducir la electricidad disminuye con el aumento de temperatura?

Problemas

11.51 Un sólido es duro, quebradizo y no conduce electricidad. Su forma fundida (la forma líquida de la sustancia) y una disolución acuosa que contenga a la sustancia conducen la electricidad. Clasifique el sólido.

11.52 Un sólido es suave y tiene un punto de fusión bajo (menos de 100°C). El sólido, su forma fundida y una disolución acuosa que contiene esta sustancia, son todos no conductores de la electricidad. Clasifique al sólido.

11.53 Un sólido es muy duro y tiene un punto de fusión alto. Ni el sólido ni su forma fundida conducen electricidad. Clasifique el sólido.

11.54 ¿Cuáles de los siguientes compuestos son sólidos moleculares y cuáles son sólidos covalentes?: Se_8, HBr, Si, CO_2, C, P_4O_6, SiH_4.

11.55 Clasifique el estado sólido de las siguientes sustancias como cristales iónicos, cristales covalentes, cristales moleculares o cristales metálicos: *a*) CO_2, *b*) B_{12}, *c*) S_8, *d*) KBr, *e*) Mg, *f*) SiO_2, *g*) LiCl, *h*) Cr.

11.56 Explique por qué el diamante es más duro que el grafito. ¿Por qué el grafito es un conductor de electricidad, pero no así el diamante?

Sólidos amorfos

Preguntas de repaso

11.57 ¿Qué es un sólido amorfo? ¿En qué se diferencia de un sólido cristalino?

11.58 Defina qué es el vidrio. ¿Cuál es su componente principal? Nombre tres tipos de vidrio.

Cambios de fase

Preguntas de repaso

11.59 ¿Qué es un cambio de fase? Mencione todos los posibles cambios que se pueden dar entre las fases de vapor, líquida y sólida de una sustancia.

11.60 ¿Qué es la presión de vapor de equilibrio de un líquido? ¿Cómo se mide y cómo cambia con la temperatura?

11.61 Utilice cualquiera de los cambios de fase para explicar lo que significa equilibrio dinámico.

11.62 Defina los siguientes términos: *a*) calor molar de vaporización, *b*) calor molar de fusión, *c*) calor molar de sublimación. ¿Cuáles son sus unidades?

11.63 ¿Cuál es la relación entre el calor molar de sublimación y los calores molares de vaporización y de fusión? ¿En qué ley se basan estas relaciones?

11.64 ¿Qué se infiere de las fuerzas intermoleculares en un líquido a partir de su calor molar de vaporización?

11.65 Cuanto mayor sea el calor molar de vaporización de un líquido, mayor será su presión de vapor. ¿Este enunciado es falso o verdadero?

11.66 Defina el punto de ebullición. ¿Cómo depende el punto de ebullición de un líquido de la presión externa? Consulte la tabla 5.3 y explique cuál es el punto de ebullición del agua cuando la presión externa es de 187.5 mmHg.

11.67 Conforme un líquido se calienta a presión constante, su temperatura aumenta. Esta tendencia continúa hasta que se alcanza el punto de ebullición del líquido y ya no es

posible aumentar más su temperatura. Explique este proceso.

11.68 ¿Qué es la temperatura crítica? ¿Qué importancia tiene en la licuefacción de los gases?

11.69 ¿Qué relación existe entre las fuerzas intermoleculares de un líquido y el punto de ebullición del líquido y su temperatura crítica? ¿Por qué la temperatura crítica del agua es mayor que la de la mayoría de otras sustancias?

11.70 ¿Cómo varían los puntos de ebullición y fusión del agua y del tetracloruro de carbono con la presión? Explique cualquier diferencia en el comportamiento de estas dos sustancias.

11.71 ¿Por qué al dióxido de carbono sólido se le denomina hielo seco?

11.72 ¿Cuáles de las siguientes propiedades influyen en la presión de vapor de un líquido en un recipiente cerrado? *a*) el volumen sobre el líquido, *b*) la cantidad de líquido presente, *c*) la temperatura, *d*) las fuerzas intermoleculares entre las moléculas del líquido.

11.73 Consulte la figura 11.35 y determine los puntos de ebullición del éter dietílico, agua y mercurio a 0.5 atm.

11.74 La ropa húmeda se seca más rápido en un día caliente y seco que en un día caliente, pero húmedo. ¿Por qué?

11.75 ¿En cuál de las siguientes transiciones de fase se genera más calor? *a*) 1 mol de vapor de agua a 1 mol de agua a 100°C, o *b*) 1 mol de agua a 1 mol de hielo a 0°C.

11.76 Con un mechero de Bunsen se calienta agua hasta la ebullición en un vaso de precipitados. ¿Si se añade otro mechero aumentaría el punto de ebullición del agua? Explique.

Problemas

11.77 Calcule la cantidad de calor (en kJ) necesaria para convertir 74.6 g de agua en vapor a 100°C.

11.78 ¿Cuánto calor (en kJ) se necesitaría para convertir 866 g de hielo a –10°C en vapor a 126°C? (Los calores específicos del hielo y del vapor son 2.03 J/g · °C y 1.99 J/g · °C, respectivamente.)

11.79 ¿Cómo influye en la rapidez de evaporación de un líquido: *a*) la temperatura, *b*) el área superficial de un líquido expuesto al aire, *c*) las fuerzas intermoleculares?

11.80 Los calores molares de fusión y sublimación del yodo molecular son 15.27 kJ/mol, y 62.30 kJ/mol, respectivamente. Calcule el calor molar de vaporización del yodo líquido.

11.81 Los siguientes compuestos, ordenados de acuerdo con sus puntos de ebullición, son líquidos a –10°C: butano, –0.5°C; etanol, 78.3°C; tolueno, 110.6°C. A –10°C, ¿cuál de estos líquidos se esperaría que tuviera la presión de vapor más alta? ¿Cuál la más baja? Explique.

11.82 El café secado por congelación se prepara congelando la infusión de café y eliminando el hielo con una bomba de vacío. Describa los cambios de fase que suceden durante estos procesos.

11.83 Un estudiante cuelga ropa húmeda a la intemperie en un día de invierno que está a una temperatura de –15°C. Unas horas después, la ropa está casi seca. Describa los cambios de fase que suceden en este proceso de secado.

11.84 El vapor de agua a 100°C produce quemaduras más graves que el agua a la misma temperatura. ¿Por qué?

11.85 A continuación se muestran varias mediciones de presión de vapor para el mercurio a distintas temperaturas. Determine mediante una gráfica el calor molar de vaporización del mercurio.

t(°C)	200	250	300	320	340
P(mmHg)	17.3	74.4	246.8	376.3	557.9

11.86 La presión de vapor del benceno, C_6H_6, es de 40.1 mmHg a 7.6°C. ¿Cuál es su presión de vapor a 60.6°C? El calor molar de vaporización del benceno es de 31.0 kJ/mol.

11.87 La presión de vapor del líquido X es más baja que la del líquido Y a 20°C, pero mayor a 60°C. ¿Qué se podría deducir acerca de la magnitud relativa de los calores molares de vaporización de los líquidos X y Y?

11.88 Estime el calor molar de vaporización de un líquido cuya presión de vapor se duplica cuando la temperatura se eleva de 85ºC a 95°C.

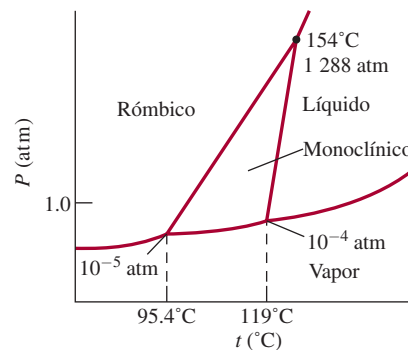
Diagramas de fases

Preguntas de repaso

11.89 ¿Qué es un diagrama de fases? ¿Qué información útil se obtiene del análisis de este diagrama?

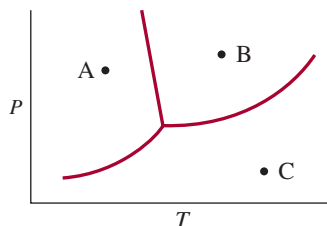
11.90 Explique en qué difiere el diagrama de fases del agua del de la mayor parte de las sustancias. ¿Qué propiedad del agua determina la diferencia?

Problemas

11.91 A continuación se muestra el diagrama de fase del azufre. *a*) ¿Cuántos puntos triples hay? *b*) La monoclínica y la rómbica son dos formas alotrópicas del azufre. ¿Cuál es más estable en condiciones atmosféricas? *c*) Describa qué sucede cuando el azufre a 1 atm se calienta de 80°C a 200°C.

11.92 Un trozo de alambre se extiende sobre un bloque de hielo. Los extremos del alambre se colocan sobre los bordes del hielo y en cada uno se ata un objeto pesado. Poco a poco el hielo que está debajo del alambre se derrite, de tal manera que éste penetra lentamente al bloque de hielo. Al mismo tiempo, el agua que está sobre el

alambre se vuelve a congelar. Explique los cambios de fase que acompañan a este fenómeno.

11.93 Los puntos de ebullición y de congelación del dióxido de azufre son de –10°C y –72.7°C (a 1 atm), respectivamente. El punto triple es de –75.5°C y 1.65×10^{-3} atm, y su punto crítico está a 157°C y 78 atm. Con esta información dibuje un esquema del diagrama de fases del SO_2.

11.94 Al final de este problema se muestra un diagrama de fases del agua. Marque las regiones y prediga qué sucedería si: *a*) a partir de A, la temperatura se eleva a presión constante, *b*) a partir de C, la temperatura se reduce a presión constante, y *c*) a partir de B, la presión se reduce a temperatura constante.

Problemas adicionales

11.95 Nombre los tipos de fuerzas de atracción que se deben vencer para que: *a*) el amoniaco líquido hierva, *b*) el fósforo sólido (P_4) se funda, *c*) el CsI se disuelva en HF líquido y *d*) el potasio metálico se funda.

11.96 ¿Cuál de las siguientes propiedades indica que las fuerzas intermoleculares de un líquido son fuertes? *a*) tensión superficial muy baja, *b*) temperatura crítica muy baja, *c*) punto de ebullición muy bajo y *d*) presión de vapor muy baja.

11.97 A –35°C, el HI líquido tiene una presión de vapor mayor que el HF líquido. Explique por qué.

11.98 Analice las siguientes propiedades del elemento boro y clasifíquelo como uno de los sólidos cristalinos descritos en la sección 11.6: punto de fusión alto (2 300°C), mal conductor de calor y electricidad, insoluble en agua, una sustancia muy dura.

11.99 Observe la figura 11.41 y determine la fase estable del CO_2 a: *a*) 4 atm y –60°C y *b*) 0.5 atm y –20°C.

11.100 ¿Cuál de las siguientes sustancias es más polarizable? CH_4, H_2, CCl_4, SF_6, H_2S.

11.101 Un extintor de CO_2 se coloca en el exterior de un edificio en Massachusetts. Durante los meses de invierno se puede escuchar un sonido de chapoteo cuando el extintor se sacude levemente. En el verano no se escucha ese sonido cuando se sacude el extintor. Explique este fenómeno. Suponga que el extintor no tiene fugas y que no se ha utilizado.

11.102 ¿Cuál es la presión de vapor del mercurio en su punto de ebullición normal (357°C)?

11.103 Un matraz con agua se conecta a una bomba de vacío. Cuando la bomba se enciende, el agua comienza a hervir. Minutos después, la misma agua se empieza a congelar. Al poco tiempo, el hielo desaparece. Explique lo que sucede en cada etapa.

11.104 La línea límite de líquido-vapor en el diagrama de fases de cualquier sustancia siempre se detiene bruscamente en cierto punto. ¿Por qué?

11.105 La distancia interiónica de varios cristales de halogenuros de metales alcalinos son:

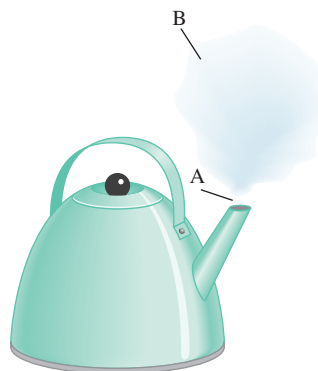
NaCl	NaBr	NaI	KCl	KBr	KI
282 pm	299 pm	324 pm	315 pm	330 pm	353 pm

Trace una gráfica de la energía reticular en función del inverso de la distancia interiónica. ¿Cómo explicaría la gráfica obtenida en términos de dependencia de la energía reticular en función de la distancia de separación entre los iones? ¿Qué ley gobierna esta interacción? (Vea la tabla 9.1 para las energías reticulares.)

11.106 ¿Cuál de los dos compuestos siguientes tiene mayor densidad: el SiO_2 cristalino o el SiO_2 amorfo? ¿Por qué?

11.107 Una estudiante recibe cuatro muestras de sólidos W, X, Y y Z. Todos, excepto el Z, tienen brillo metálico. Se le informa que los sólidos pueden ser oro, sulfuro de plomo, cuarzo (SiO_2) y yodo. Los resultados de sus investigaciones son: *a*) W es un buen conductor eléctrico; X, Y y Z son malos conductores eléctricos. *b*) Cuando los sólidos se golpean con un martillo, W se aplana, X se parte en fragmentos, Y se convierte en polvo y Z se rompe. *c*) Cuando los sólidos se calientan con un mechero de Bunsen, Y se funde con un poco de sublimación, pero X, W y Z no se funden. *d*) Al tratarlos con HNO_3 6 *M*, X se disuelve; no hay efecto en W, Y o Z. Con estos resultados identifique a cada uno de los sólidos.

11.108 ¿Cuáles de los siguientes enunciados son falsos?: *a*) Las interacciones dipolo-dipolo entre las moléculas son mayores si éstas sólo poseen momentos dipolares temporales. *b*) Todos los compuestos que contienen átomos de hidrógeno pueden participar en la formación de puentes de hidrógeno. *c*) Las fuerzas de dispersión existen en todos los átomos, moléculas y iones. *d*) La magnitud de la interacción ion-dipolo inducido sólo depende de la carga del ion.

11.109 El siguiente diagrama muestra una tetera con agua que hierve en una estufa. Identifique las fases en las regiones A y B.

11.110 El polo sur de Marte está cubierto con hielo seco que sólo en parte se sublima durante el verano. El vapor de CO_2 se vuelve a condensar en el invierno cuando la temperatura baja a 150 K. Dado que el calor de sublimación del CO_2 es de 25.9 kJ/mol, calcule la presión atmosférica en la superficie de Marte. [*Sugerencia:* Utilice la figura 11.41 para determinar la temperatura normal de sublimación del hielo seco y la ecuación (11.5), que también se aplica a las sublimaciones.]

11.111 Las propiedades de los gases, líquidos y sólidos difieren en varios aspectos. ¿Cómo utilizaría la teoría cinética molecular (vea la sección 5.7) para explicar las siguientes observaciones? *a*) La facilidad de compresibilidad disminuye de gas a líquido a sólido. *b*) Los sólidos mantienen una forma definida, pero los gases y los líquidos no. *c*) Para la mayor parte de las sustancias, el volumen de una cantidad dada de material aumenta cuando cambia de sólido a líquido y a gas.

11.112 Seleccione la sustancia de cada uno de los siguientes pares que tiene el punto de ebullición más alto. En cada caso, identifique las principales fuerzas intermoleculares implicadas y explique su elección. *a*) K_2S o $(CH_3)_3N$, *b*) Br_2 o $CH_3CH_2CH_2CH_3$.

11.113 Explique por qué una pequeña gota de aceite en agua adopta una forma esférica. (*Sugerencia:* El aceite está formado de moléculas no polares, que tienden a evitar el contacto con el agua.)

11.114 En las mismas condiciones de temperatura y densidad, ¿cuál de los siguientes gases se comportará en forma menos ideal: CH_4, SO_2? Explique su elección.

11.115 Los fluoruros de los elementos del segundo periodo y sus puntos de fusión son: LiF, 845°C; BeF_2, 800°C; BF_3, −126.7°C; CF_4, −184°C; NF_3, −206.6°C; OF_2, −223.8°C; F_2, −219.6°C. Clasifique las fuerzas intermoleculares presentes en cada compuesto.

11.116 La entalpía estándar de formación del yodo molecular gaseoso es de 62.4 kJ/mol. Con esta información calcule el calor molar de sublimación del yodo molecular a 25°C.

11.117 La distancia entre el Li^+ y el Cl^- es de 257 pm en el LiCl sólido y de 203 pm en una unidad de LiCl en la fase gaseosa. Explique a qué se deben las diferencias en las distancias de los enlaces.

11.118 El calor de hidratación, es decir, el cambio de calor generado cuando los iones se hidratan en disolución, se debe en gran parte a las interacciones ion-dipolo. Los calores de hidratación de los iones de los metales alcalinos son: Li^+, –520 kJ/mol; Na^+, –405 kJ/mol; K^+, –321 kJ/mol. Explique la tendencia de estos valores.

11.119 Si el agua fuera una molécula lineal, *a*) ¿seguiría siendo polar? y *b*) ¿las moléculas de agua formarían puentes de hidrógeno entre ellas?

11.120 Calcule el $\Delta H°$ para los siguientes procesos a 25°C: *a*) $Br_2(l) \longrightarrow Br_2(g)$ y b) $Br_2(g) \longrightarrow 2Br(g)$. Analice las magnitudes relativas de estos valores de $\Delta H°$ en función de las fuerzas implicadas en cada caso. {*Sugerencia:* Vea la tabla 9.4 y tome en cuenta que $\Delta H_f^\circ[Br_2(g)] = 30.7$ kJ/mol}.

11.121 ¿De cuál líquido esperaría que tuviera mayor viscosidad: el agua o el éter dietílico? La estructura del éter dietílico se muestra en el problema 11.14.

11.122 Un vaso de precipitados con agua se coloca en un recipiente cerrado. Diga cuál es el efecto en la presión de vapor del agua cuando: *a*) su temperatura se reduce, *b*) el volumen del recipiente se duplica, *c*) se agrega más agua al vaso.

11.123 El ozono (O_3) es un agente oxidante fuerte capaz de oxidar todos los metales comunes, con excepción del oro y el platino. Una prueba conveniente para el ozono se basa en su acción sobre el mercurio. Cuando éste se expone al ozono, se torna opaco y se adhiere al tubo de vidrio (en lugar de fluir libremente sobre él). Escriba la ecuación balanceada de la reacción. ¿Qué propiedad del mercurio se altera por su interacción con el ozono?

11.124 Una muestra de piedra caliza ($CaCO_3$) se calienta en un recipiente cerrado hasta su descomposición parcial. Escriba una ecuación para la reacción y establezca cuántas fases están presentes.

11.125 El silicio que se utiliza en los componentes de las computadoras debe tener un nivel de impurezas inferior a 10^{-9} (es decir, menos de un átomo de impureza por cada 10^9 átomos de Si). El silicio se prepara por reducción de cuarzo (SiO_2) con coque (una forma de carbono formada por la destilación destructiva de carbón) a unos 2 000°C:

$$SiO_2(s) + 2C(s) \longrightarrow Si(l) + 2CO(g)$$

A continuación, el silicio sólido se separa de otras impurezas sólidas por tratamiento con cloruro de hidrógeno a 350°C para formar triclorosilano gaseoso ($SiCl_3H$):

$$Si(s) + 3HCl(g) \longrightarrow SiCl_3H(g) + H_2(g)$$

Por último, el Si ultrapuro se puede obtener al invertir la reacción anterior a 1 000°C:

$$SiCl_3H(g) + H_2(g) \longrightarrow Si(s) + 3HCl(g)$$

a) El triclorosilano tiene una presión de vapor de 0.258 atm a –2°C. ¿Cuál es su punto normal de ebullición? ¿El punto de ebullición del triclorosilano es congruente con el tipo de fuerzas intermoleculares que existen entre sus moléculas? (El calor molar de vaporización del triclorosilano es de 28.8 kJ/mol.) *b*) ¿Qué tipos de cristales forman el Si y el SiO_2? *c*) El silicio tiene la estructura cristalina del diamante (vea la figura 11.28). Cada celda unitaria cúbica (longitud de la arista $a = 543$ pm) contiene ocho átomos de Si. Si en una muestra de silicio puro hay 1.0×10^{13} átomos de boro por centímetro cúbico, ¿cuántos átomos de Si existen por cada átomo de B en la muestra? ¿Esta muestra satisface los requerimientos de pureza de 10^{-9} para el silicio grado electrónico?

11.126 El carbono y el silicio pertenecen al grupo 4A de la tabla periódica y tienen la misma configuración electrónica de valencia (ns^2np^2). ¿Por qué el dióxido de silicio (SiO_2)

tiene un punto de fusión más alto que el dióxido de carbono (CO_2)?

11.127 Una olla de presión es un recipiente sellado que permite que el vapor de agua escape cuando excede una presión predeterminada. ¿Cómo reduce este aparato el tiempo necesario para cocinar?

11.128 Una muestra de agua de 1.20 g se inyecta en un matraz al vacío con capacidad de 5.00 L a 65°C. ¿Qué porcentaje de agua se evapora cuando el sistema alcanza el equilibrio? Suponga un comportamiento ideal del vapor de agua y no considere el volumen del agua líquida. La presión de vapor de agua a 65°C es de 187.5 mmHg.

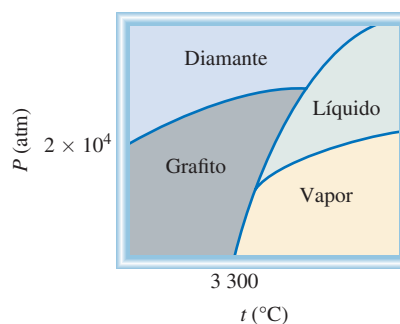
11.129 ¿Qué ventajas tiene cocinar el brócoli con vapor en vez de hervirlo en agua?

11.130 Una medida cuantitativa de la eficiencia con que se empacan las esferas en las celdas unitarias se denomina *factor de empaquetamiento*, que es el porcentaje del espacio de la celda ocupado por las esferas. Calcule los factores de empaquetamiento de una celda cúbica simple, una celda cúbica centrada en el cuerpo y una celda cúbica centrada en las caras. (*Sugerencia:* Consulte la figura 11.22 y utilice la relación $\frac{4}{3}\pi r^3$ para el volumen de una esfera, donde r es el radio de la esfera.)

11.131 Dé una explicación para cada uno de los siguientes fenómenos: *a*) El argón sólido (p.f. –189.2°C; p.e. –185.7°C) se puede preparar al sumergir un matraz que contiene gas argón en nitrógeno líquido (p.e. –195.8°C) hasta que se licue y el matraz se conecta luego a una bomba de vacío. *b*) El punto de fusión del ciclohexano (C_6H_{12}) aumenta con el incremento de la presión ejercida sobre el ciclohexano sólido. *c*) Ciertas nubes que están a gran altura contienen gotas de agua a –10°C. *d*) Cuando un trozo de hielo seco se agrega a un vaso de precipitados con agua se forma niebla por encima del agua.

11.132 El argón cristaliza en una estructura cúbica centrada en las caras a 40 K. Dado que el radio atómico del argón es de 191 pm, calcule la densidad del argón sólido.

11.133 Una maestra de química lleva a cabo una misteriosa demostración. Momentos antes de que los estudiantes entren al salón de clases, hierve agua en un matraz Erlenmeyer. Luego retira el matraz de la llama y lo cubre con un tapón de hule. Cuando la clase ya ha comenzado, muestra el matraz a los estudiantes y les anuncia que puede hacer hervir al agua simplemente frotando un cubo de hielo en las paredes externas del matraz. Para sorpresa de todos, el truco funcionó. Dé una explicación para este fenómeno.

11.134 Dado el siguiente diagrama de fases del carbono, conteste las siguientes preguntas: *a*) ¿Cuántos puntos triples hay y qué fases pueden coexistir en cada punto triple? *b*) ¿Quién tiene la densidad más alta: el grafito o el diamante? *c*) El diamante sintético se puede hacer con grafito. A partir del diagrama de fases, ¿cómo se fabricaría un diamante?

11.135 En ocasiones, los entrenadores de natación sugieren poner una gota de alcohol (etanol) en un oído tapado con agua para "sacar el agua del oído". Explique esta acción desde el punto de vista molecular.

11.136 Utilice el concepto de fuerzas intermoleculares para explicar por qué se alza el extremo de un bastón cuando uno levanta el mango.

11.137 ¿Por qué los agricultores de cítricos rocían sus árboles con agua para protegerlos de la congelación?

11.138 ¿Cuál es el origen de las manchas oscuras en las paredes interiores de vidrio de un foco de tungsteno? ¿Qué fin tiene llenar estos focos con argón gaseoso?

11.139 El compuesto diclorodifluorometano (CCl_2F_2) tiene un punto de ebullición normal de –30°C, una temperatura crítica de 112°C, y una presión crítica correspondiente de 40 atm. Si el gas se comprime a 18 atm a 20°C, ¿se condensará? Su respuesta debe basarse en una interpretación gráfica.

11.140 Un estudiante calienta un vaso de precipitados que contiene agua fría (sobre un tripié) con un mechero Bunsen. Cuando el agua hierve, observa que hay agua condensada en la parte exterior del vaso. Explique qué sucedió.

Problemas especiales

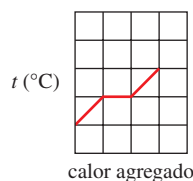
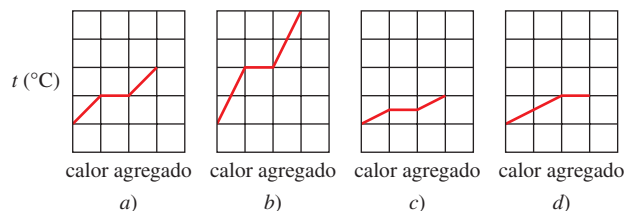
11.141 Elabore un diagrama de las curvas de enfriamiento del agua desde aproximadamente 110°C hasta alrededor de –10°C. ¿Cómo demostraría también la formación de un líquido sobreenfriado por debajo de 0°C que a continuación se congele hasta formar hielo? La presión durante todo el proceso es de 1 atm. No es necesario dibujar las curvas cuantitativamente.

11.142 El hierro cristaliza en una red cúbica centrada en el cuerpo. La longitud de la celda, determinada por la difracción de rayos X, es de 286.7 pm. Dado que la densidad del hierro es de 7.874 g/cm^3, calcule el número de Avogadro.

11.143 El punto de ebullición del metanol es de 65.0°C y la entalpía estándar de formación del metanol en fase de vapor es de –201.2 kJ/mol. Calcule la presión de vapor del metanol (en mmHg) a 25°C. (*Sugerencia:* Vea el apéndice 3 para otros datos termodinámicos del metanol.)

11.144 Un metal alcalino en forma de un cubo con una longitud de arista de 0.171 cm se vaporiza en un contendor de 0.843 L a 1 235 K. La presión de vapor es de 19.2 mmHg. Identifique el metal calculando el radio atómico en picómetros y la densidad. (*Sugerencia:* Es necesario consultar las figuras 8.5, 11.22, 11.29 y un manual de química.)

11.145 Un recipiente cerrado con un volumen de 9.6 L contiene 2.0 g de agua. Calcule la temperatura (en °C) a la cual sólo la mitad del agua permanece en la fase líquida. (Vea la tabla 5.3 para saber las presiones del vapor de agua a diferentes temperaturas.)

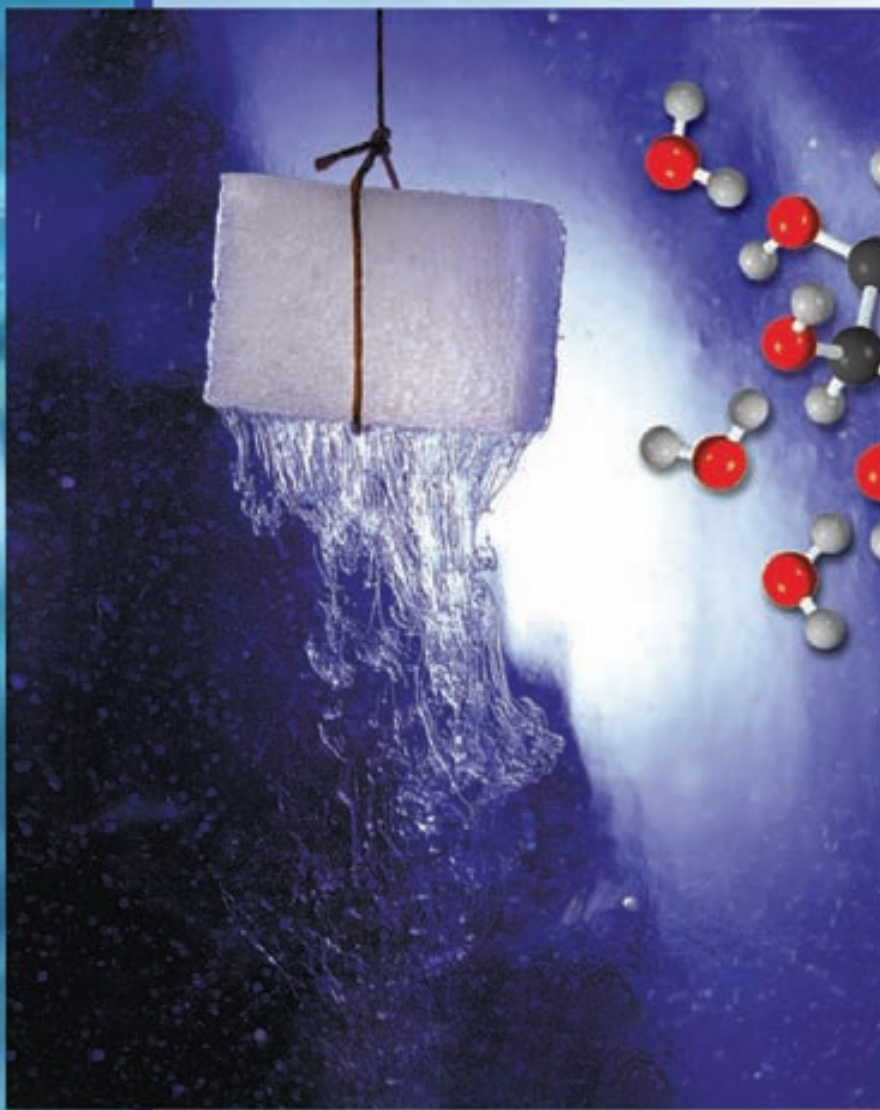
11.146 Una muestra de agua exhibe el siguiente comportamiento al calentarse a una velocidad constante.

Si el doble de la masa de agua requiere la misma cantidad de calor, ¿cuál de las siguientes gráficas describe la variación de la temperatura? Observe que las escalas para todas las gráficas son las mismas.

(Utilizado con autorización de *Journal of Chemical Education*, vol. 79, núm. 7, 2002, pp. 889-895; © 2002, Division of Chemical Education, Inc.)

11.147 La conductancia eléctrica del metal cobre disminuye con la temperatura, pero la de la solución $CuSO_4$ aumenta con la temperatura. Explique.

11.148 Suponiendo un comportamiento ideal, calcule la densidad del HF gaseoso a su punto de ebullición normal (19.5°C). La densidad medida experimentalmente en las mismas condiciones es de 3.10 g/L. Explique la discrepancia entre su valor calculado y el resultado experimental.

Respuestas a los ejercicios de práctica

11.1 *a*) Fuerzas iónicas y de dispersión, *b*) fuerzas de dispersión, *c*) fuerzas de dispersión y dipolo-dipolo. **11.2** Sólo c). **11.3** 10.50 g/cm^3. **11.4** 315 pm. **11.5** Dos. **11.6** 361 pm. **11.7** 369 mmHg. **11.8** 173 kJ.

Propiedades físicas de las disoluciones

Terrón de azúcar disolviéndose en agua. Las propiedades de una disolución son muy diferentes a las de su disolvente. La solubilidad de las moléculas de azúcar en el agua se debe principalmente a la formación de puentes de hidrógeno entre el soluto y el disolvente. Los modelos muestran moléculas de glucosa y de agua.

12

Sumario

Avance del capítulo

- En este capítulo iniciaremos con el examen de los diferentes tipos de disoluciones que se pueden formar a partir de los tres estados de la materia: sólido, líquido y gaseoso. También clasificaremos una disolución como no saturada, saturada y sobresaturada con base en la cantidad de soluto presente. (12.1)
- Después estudiaremos la formación de disoluciones a nivel molecular y observaremos de qué manera las fuerzas intermoleculares afectan la energética del proceso de disolución y la solubilidad. (12.2)
- Estudiaremos los cuatro tipos principales de unidades de concentración: porcentaje en masa, fracción molar, molaridad y molalidad, así como sus interconversiones. (12.3)
- La temperatura en general tiene un efecto importante en la solubilidad de los gases, así como en la de los líquidos y sólidos. (12.4)
- Observaremos que la presión no tiene influencia en la solubilidad de los líquidos y sólidos, pero afecta en gran medida la solubilidad de los gases. La relación cuantitativa entre solubilidad de un gas y la presión está dada por la ley de Henry. (12.5)
- Aprenderemos que las propiedades físicas, como la presión de vapor, el punto de fusión, el punto de ebullición y la presión osmótica de una disolución dependen sólo de la concentración y no de la identidad del soluto presente. Estudiaremos en primer lugar estas propiedades coligativas y sus aplicaciones en las disoluciones de no electrólitos. (12.6)
- Después ampliaremos el estudio hasta las propiedades coligativas de las disoluciones de electrólitos y aprenderemos acerca de la influencia de la formación de un par iónico en las propiedades coligativas. (12.7)
- El capítulo finaliza con un breve análisis de los coloides, los cuales son partículas más grandes que las moléculas individuales que están dispersas en otro medio. (12.8)

La mayor parte de las reacciones químicas ocurren no entre sólidos, líquidos o gases puros, sino entre iones y moléculas disueltos en agua o en otros disolventes. En los capítulos 5 y 11 estudiamos las propiedades de los gases, líquidos y sólidos. En este capítulo examinaremos las propiedades de las disoluciones, y enfatizaremos el papel que tienen las fuerzas intermoleculares en la solubilidad y en otras propiedades físicas de las disoluciones.

12.1 Tipos de disoluciones

En la sección 4.1 establecimos que una disolución es una mezcla homogénea de dos o más sustancias. Debido a que esta definición no restringe, en modo alguno, la naturaleza de las sustancias implicadas, se distinguen seis tipos de disoluciones, dependiendo del estado físico original (sólido, líquido o gaseoso) de los componentes. En la tabla 12.1 se presentan ejemplos de cada uno de estos tipos.

En este capítulo estudiaremos las disoluciones, que incluyen por lo menos un componente líquido, es decir, disoluciones gas-líquido, líquido-líquido y sólido-líquido. Quizá no sorprenda demasiado que el disolvente líquido en la mayor parte de las disoluciones que estudiaremos es el agua.

Los químicos también diferencian las disoluciones por su capacidad para disolver un soluto. Una ***disolución saturada*** *contiene la máxima cantidad de un soluto que se disuelve en un disolvente en particular, a una temperatura específica*. Una ***disolución no saturada*** *contiene menor cantidad de soluto que la que es capaz de disolver*. Un tercer tipo, una ***disolución sobresaturada***, *contiene más soluto que el que puede haber en una disolución saturada*. Las disoluciones sobresaturadas no son muy estables. Con el tiempo, una parte del soluto se separa de la disolución sobresaturada en forma de cristales. La ***cristalización*** es el *proceso en el cual un soluto disuelto se separa de la disolución y forma cristales* (figura 12.1). Observe que tanto la precipitación como la cristalización describen la separación de un exceso de la sustancia sólida a partir de la disolución sobresaturada. Sin embargo, los sólidos que se forman durante estos dos procesos tienen apariencia diferente. En general pensamos que los precipitados están formados por partículas pequeñas, en tanto que los cristales pueden ser grandes y bien formados.

TABLA 12.1 Tipos de disoluciones

Componente 1	Componente 2	Estado de la disolución resultante	Ejemplos
Gas	Gas	Gas	Aire
Gas	Líquido	Líquido	Agua gaseosa (CO_2 en agua)
Gas	Sólido	Sólido	H_2 gaseoso en paladio
Líquido	Líquido	Líquido	Etanol en agua
Sólido	Líquido	Líquido	NaCl en agua
Sólido	Sólido	Sólido	Latón (Cu/Zn), soldadura (Sn/Pb)

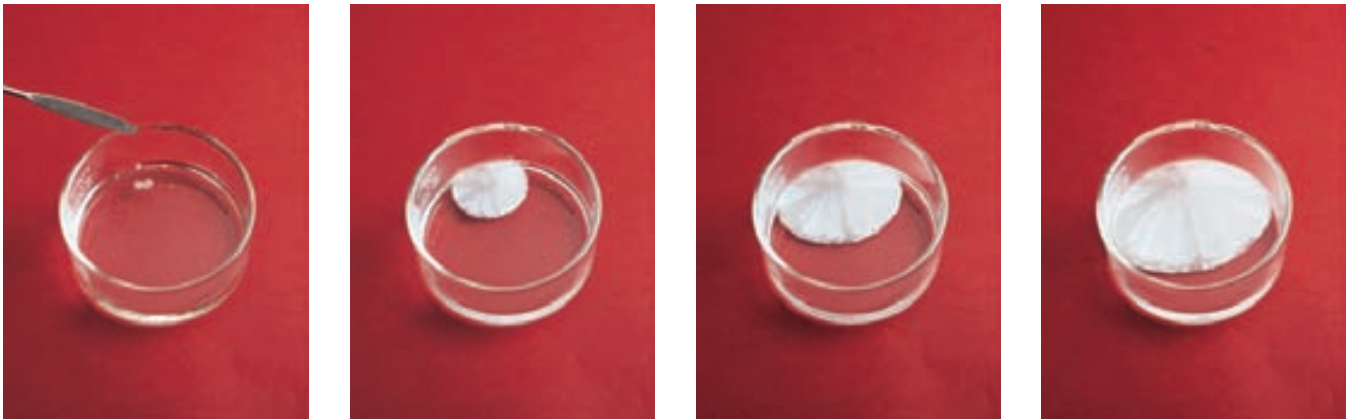



Figura 12.1 Cuando se siembra un pequeño cristal a una disolución sobresaturada de acetato de sodio (izquierda), se forman rápidamente cristales de acetato de sodio.

12.2 Enfoque molecular del proceso de disolución

Las atracciones intermoleculares que mantienen juntas a las moléculas en líquidos y sólidos también tienen una función importante en la formación de las disoluciones. Cuando una sustancia (el soluto) se disuelve en otra (el disolvente), las partículas del soluto se dispersan en el disolvente. Las partículas de soluto ocupan posiciones que estaban ocupadas por moléculas de disolvente. La facilidad con la que una partícula de soluto reemplaza a una molécula de disolvente depende de la fuerza relativa de tres tipos de interacciones:

En la sección 6.6 analizamos el proceso de disolución desde un punto de vista macroscópico.

- interacción disolvente-disolvente
- interacción soluto-soluto
- interacción disolvente-soluto

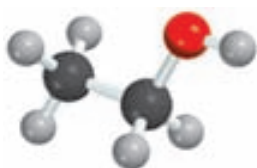
Por simplificación, entendemos que el proceso de disolución se lleva a cabo en tres etapas diferentes (figura 12.2). La etapa 1 es la separación de las moléculas del disolvente y la etapa 2 implica la separación de las moléculas del soluto. Estas etapas requieren energía para romper las fuerzas de atracción intermoleculares; como consecuencia, son endotérmicas. En la etapa 3 las moléculas del disolvente y del soluto se mezclan. Este proceso puede ser exotérmico o endotérmico. El calor de disolución ΔH_{disol} está dado por

$$\Delta H_{disol} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

Esta ecuación es una aplicación de la ley de Hess.

Si la atracción soluto-disolvente es mayor que la atracción disolvente-disolvente y que la atracción soluto-soluto, el proceso de disolución será favorable o exotérmico ($\Delta H_{disol} < 0$). Si la interacción soluto-disolvente es más débil que las interacciones disolvente-disolvente y soluto-soluto, el proceso de disolución será endotérmico ($\Delta H_{disol} > 0$).

Resulta sorprendente el hecho de que un soluto pueda disolverse en un disolvente si la atracción entre sus propias moléculas es más fuerte que la atracción soluto-disolvente. El proceso de disolución, igual que todos los procesos físicos y químicos, está regido por dos factores. Uno es el factor energético, que determina si un proceso de disolución es exotérmico o endotérmico. El segundo factor se refiere a la tendencia hacia el desorden inherente a todos los procesos naturales. Lo mismo que las cartas de una baraja se mezclan al barajarse, cuando se mezclan las moléculas de soluto y de disolvente para formar una disolución, hay un incremento de aleatoriedad, o desorden. En estado puro, el disolvente y el soluto poseen cierto grado de orden, que se caracteriza por la disposición más o menos regular de átomos, moléculas o iones en el espacio tridimensional. Gran parte de este orden se destruye cuando el soluto se disuelve en el disolvente (ver la figura 12.2). Por tanto, el proceso de disolución

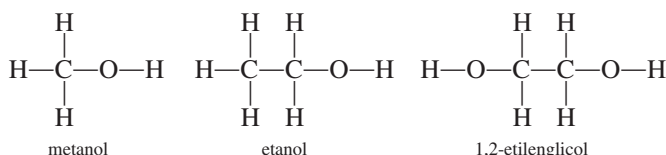
Figura 12.2 Enfoque molecular del proceso de disolución, el cual se esquematiza como constituido por tres etapas: primero, las moléculas de disolvente y del soluto están separadas (etapas 1 y 2). Después, las moléculas del disolvente y del soluto se mezclan (etapa 3).

es acompañado por aumento del desorden. Este aumento es en el desorden del sistema, lo que favorece la solubilidad de una sustancia, incluso si el proceso de disolución es endotérmico.

La solubilidad es una medida de la cantidad de soluto que se disolverá en cierto disolvente a una temperatura específica. El dicho “lo semejante disuelve a lo semejante” es de gran ayuda para predecir la solubilidad de una sustancia en determinado disolvente. Esta expresión significa que es probable que dos sustancias cuyas fuerzas intermoleculares son del mismo tipo y magnitud sean solubles entre sí. Por ejemplo, tanto el tetracloruro de carbono (CCl_4) como el benceno (C_6H_6) son líquidos no polares. Las únicas fuerzas intermoleculares presentes en estas sustancias son las fuerzas de dispersión (vea la sección 11.2). Cuando se mezclan estos dos líquidos, rápidamente se disuelven uno en otro, porque las fuerzas de atracción entre las moléculas de CCl_4 y de C_6H_6 son parecidas en magnitud a las fuerzas que se dan entre las moléculas de CCl_4 y entre las moléculas de C_6H_6. Se dice que dos líquidos son ***miscibles*** *si son completamente solubles entre sí en todas proporciones*. Los alcoholes, como metanol, etanol y 1,2-etilenglicol son miscibles con agua porque forman puentes de hidrógeno con las moléculas de agua:

CH_3OH

$$\begin{array}{c} \mathrm{H} \\ | \\ \mathrm{H{-}C{-}O{-}H} \\ | \\ \mathrm{H} \end{array} \qquad \begin{array}{c} \mathrm{H\;\;H} \\ |\;\;\;| \\ \mathrm{H{-}C{-}C{-}O{-}H} \\ |\;\;\;| \\ \mathrm{H\;\;H} \end{array} \qquad \begin{array}{c} \mathrm{H\;\;H} \\ |\;\;\;| \\ \mathrm{H{-}O{-}C{-}C{-}O{-}H} \\ |\;\;\;| \\ \mathrm{H\;\;H} \end{array}$$

metanol etanol 1,2-etilenglicol

C_2H_5OH

Cuando el cloruro de sodio se disuelve en agua, los iones se estabilizan en disolución por la hidratación, que implica interacciones ion-dipolo. En general, podemos predecir que los compuestos iónicos serán mucho más solubles en disolventes polares, como agua, amoniaco líquido y fluoruro de hidrógeno líquido, que en disolventes no polares, como benceno y tetracloruro de carbono. Debido a que las moléculas de los disolventes no polares carecen de un momento dipolar, no pueden solvatar a los iones Na^+ y Cl^-. (***Solvatación*** es *el proceso mediante el cual un ion o una molécula se rodea por moléculas del disolvente, distribuidas de una forma específica*. Cuando el disolvente es agua, este proceso se llama *hidratación.*) Las interacciones intermoleculares que predominan entre los iones y los compuestos no polares son las interacciones ion-dipolo inducido, que son mucho más débiles que las interacciones ion-dipolo. Como consecuencia, los compuestos iónicos por lo general son muy poco solubles en disolventes no polares.

$CH_2(OH)CH_2(OH)$

En el ejemplo 12.1 se muestra cómo predecir la solubilidad a partir del conocimiento de las fuerzas intermoleculares en el soluto y en el disolvente.

EJEMPLO 12.1

Prediga las solubilidades relativas en los siguientes casos: *a*) bromo (Br_2) en benceno (C_6H_6, $\mu = 0$ D) y en agua ($\mu = 1.87$ D); *b*) KCl en tetracloruro de carbono (CCl_4, $\mu = 0$ D) y en amoniaco líquido (NH_3, $\mu = 1.46$ D), *c*) formaldehído (CH_2O) en disulfuro de carbono (CS_2, $\mu = 0$) y en agua.

Estrategia Para predecir la solubilidad, recuerde: “lo semejante disuelve a lo semejante”. Un soluto no polar se disolverá en un disolvente no polar; los compuestos iónicos generalmente se disolverán en disolventes polares debido a la interacción favorable ion-dipolo; los solutos que pueden formar puentes de hidrógeno con el disolvente tendrán una solubilidad alta en él.

Solución *a*) El Br_2 es una molécula no polar y por tanto debe ser más soluble en C_6H_6, que es también no polar, que en agua. Las únicas fuerzas intermoleculares entre Br_2 y C_6H_6 son fuerzas de dispersión.

(*continúa*)

b) KCl es un compuesto iónico. Para disolverlo, los iones individuales K^+ y Cl^- deben estabilizarse mediante interacciones ion-dipolo. Debido a que el CCl_4 no tiene momento dipolar, el KCl debe ser más soluble en NH_3 líquido, una molécula polar con un momento dipolar grande.

c) Debido a que el CH_2O es una molécula polar y el CS_2 (una molécula lineal) es no polar,

$H_2C{=}O \quad \mu > 0$ $\qquad$ $S{=}C{=}S \quad \mu = 0$

las fuerzas entre las moléculas de CH_2O y CS_2 son dipolo-dipolo inducido y de dispersión. Por otro lado, el CH_2O puede formar puentes de hidrógeno con el agua, de manera que debe ser más soluble en este disolvente.

CH_2O

Ejercicio de práctica ¿El yodo (I_2) es más soluble en agua o en disulfuro de carbono (CS_2)?

Problema similar: 12.11.

12.3 Unidades de concentración

El estudio cuantitativo de una disolución requiere que se conozca su *concentración*, es decir, la cantidad de soluto presente en determinada cantidad de una disolución. Los químicos utilizan varias unidades de concentración diferentes; cada una de ellas tiene ciertas ventajas, así como algunas limitaciones. Examinaremos las cuatro unidades de concentración más comunes: porcentaje en masa, fracción molar, molaridad y molalidad.

Tipos de unidades de concentración

Porcentaje en masa

El ***porcentaje en masa*** (también llamado *porcentaje en peso o peso porcentual*) es *la relación de la masa de un soluto en la masa de la disolución, multiplicado por 100%*:

$$\text{porcentaje en masa} = \frac{\text{masa de soluto}}{\text{masa de soluto} + \text{masa de disolvente}} \times 100\%$$

o

$$\text{porcentaje en masa} = \frac{\text{masa de soluto}}{\text{masa de la disolución}} \times 100\% \tag{12.1}$$

El porcentaje en masa no tiene unidades porque es una relación de cantidades semejantes.

EJEMPLO 12.2

Una muestra de 0.892 g de cloruro de potasio (KCl) se disuelve en 54.6 g de agua. ¿Cuál es el porcentaje en masa de KCl en la disolución?

Estrategia Conocemos la masa de soluto disuelto en cierta cantidad de disolvente. Por tanto, podemos calcular el porcentaje en masa de KCl mediante la ecuación (12.1).

(*continúa*)

Solución Escribimos

$$\text{porcentaje en masa de KCl} = \frac{\text{masa de soluto}}{\text{masa de la disolución}} \times 100\%$$
$$= \frac{0.892 g}{0.892 \text{ g} + 54.6 \text{ g}} \times 100\%$$
$$= 1.61\%$$

Problema similar: 12.15.

Ejercicio de práctica Una muestra de 6.44 g de naftaleno ($C_{10}H_8$) se disuelve en 80.1 g de benceno (C_6H_6). Calcule el porcentaje en masa de naftaleno en esta disolución.

Fracción molar (*X*)

El concepto de fracción molar lo introdujimos en la sección 5.6. La fracción molar de un componente de una disolución, el componente A, se representa como X_A y se define como

$$\text{fracción molar del componente A} = X_A = \frac{\text{moles de A}}{\text{suma de los moles de todos los componentes}}$$

La fracción molar no tiene unidades, debido a que también representa una relación de dos cantidades semejantes.

Molaridad (*M*)

Para cálculos que impliquen molaridad, vea los ejemplos 4.6 y 4.7 en la página 148.

En la sección 4.5 definimos la molaridad como el número de moles de soluto en 1 L de disolución, es decir,

$$\text{molaridad} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{litros de disolución}}$$

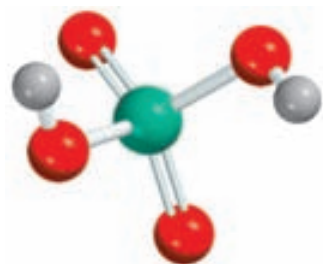
Por tanto, las unidades de la molaridad son moles/L.

Molalidad (*m*)

La ***molalidad*** es *el número de moles de soluto disueltos en 1 kg (1 000 g) de un disolvente,* es decir,

$$\text{molalidad} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{masa de disolvente (kg)}} \qquad (12.2)$$

Por ejemplo, para preparar una disolución acuosa de sulfato de sodio (Na_2SO_4) 1 molal, o 1 *m*, es necesario disolver 1 mol (142.0 g) de la sustancia en 1 000 g (1 kg) de agua. Dependiendo de la naturaleza de la interacción soluto-disolvente, el volumen final de la disolución será mayor o menor que 1 000 mL. También es posible, aunque poco probable, que el volumen final sea igual a 1 000 mL.

El ejemplo 12.3 muestra cómo calcular la molalidad de una disolución.

EJEMPLO 12.3

H_2SO_4

Calcule la molalidad de una disolución de ácido sulfúrico que contiene 24.4 g de ácido sulfúrico en 198 g de agua. La masa molar del ácido sulfúrico es de 98.09 g.

Estrategia Para calcular la molalidad de una disolución, necesitamos saber el número de moles de soluto y la masa del disolvente en kilogramos.

(*continúa*)

Solución La definición de molalidad (m) es

$$m = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{masa de disolvente (kg)}}$$

Primero, debemos encontrar el número de moles del ácido sulfúrico en 24.4 g del ácido, utilizando su masa molar como el factor de conversión.

$$\begin{aligned}\text{moles de } H_2SO_4 &= 24.4 \text{ g } \cancel{H_2SO_4} \times \frac{1 \text{ mol } H_2SO_4}{98.09 \text{ g } \cancel{H_2SO_4}} \\ &= 0.249 \text{ mol } H_2SO_4\end{aligned}$$

La masa del agua es de 198 g, o 0.198 kg. Por tanto,

$$\begin{aligned}m &= \frac{0.249 \text{ mol } H_2SO_4}{0.198 \text{ kg } H_2O} \\ &= 1.26\ m\end{aligned}$$

Problema similar: 12.17.

Ejercicio de práctica ¿Cuál es la molalidad de una disolución que contiene 7.78 g de urea [$(NH_2)_2CO$] en 203 g de agua?

Comparación entre las unidades de concentración

La elección de una unidad de concentración depende del propósito del experimento. Por ejemplo, la fracción molar no se utiliza para expresar la concentración de las disoluciones para valoraciones o para análisis gravimétricos, pero es apropiada para el cálculo de presiones parciales de los gases (vea la sección 5.6) y para trabajar con presiones de vapor de las disoluciones (que se analizará más adelante, en este capítulo).

La ventaja de la molaridad radica en que, por lo general, es más fácil medir el volumen de una disolución, utilizando matraces volumétricos calibrados con precisión, que pesar el disolvente, como se vio en la sección 4.5. Por esta razón, en general se prefiere la molaridad sobre la molalidad. Por otra parte, la molalidad es independiente de la temperatura, ya que la concentración se expresa en número de moles de soluto y masa de disolvente. El volumen de una disolución aumenta al incrementarse la temperatura, de modo que una disolución que es 1.0 *M* a 25°C podría llegar a ser 0.97 *M* a 45°C debido al aumento del volumen. La dependencia de la concentración con respecto de la temperatura puede afectar de manera significativa la exactitud de un experimento. Por tanto, en algunas ocasiones es preferible utilizar molalidad en vez de molaridad.

El porcentaje en masa es semejante a la molalidad en que es independiente de la temperatura. Además, como se define en términos de relación de masa de soluto y masa de disolución, no necesitamos conocer la masa molar del soluto para calcular el porcentaje en masa.

Algunas veces es necesario convertir una unidad de concentración de una disolución en otra; por ejemplo, cuando se emplea la misma disolución en diferentes experimentos que requieren diferentes unidades de concentración para los cálculos. Suponga que se quiere expresar la concentración de una disolución de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) 0.396 m en molaridad. Sabemos que hay 0.396 moles de glucosa en 1 000 g del disolvente y necesitamos determinar el volumen de esta disolución. Primero, calculamos la masa de la disolución a partir de la masa molar de la glucosa:

$$\left(0.396 \text{ } \cancel{\text{mol } C_6H_{12}O_6} \times \frac{180.2 \text{ g}}{1 \text{ } \cancel{\text{mol } C_6H_{12}O_6}}\right) + 1000 \text{ g } H_2O = 1071 \text{ g}$$

La siguiente etapa es la determinación experimental de la densidad de la disolución, la cual es de 1.16 g/mL. Ahora podemos expresar el volumen de la disolución, en litros, de la siguiente manera

$$\text{volumen} = \frac{\text{masa}}{\text{densidad}}$$
$$= \frac{1\,071 \text{ g}}{1.16 \text{ g/mL}} \times \frac{1 \text{ L}}{1\,000 \text{ mL}}$$
$$= 0.923 \text{ L}$$

Por último, la molaridad de la disolución está dada por

$$\text{molaridad} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{litros de disolución}}$$
$$= \frac{0.396 \text{ mol}}{0.923 \text{ L}}$$
$$= 0.429 \text{ mol/L} = 0.429\ M$$

Como se observa, la densidad de la disolución se utiliza como factor de conversión entre molalidad y molaridad.

En los ejemplos 12.4 y 12.5 se muestra la conversión de unidades de concentración.

CH_3OH

EJEMPLO 12.4

La densidad de una disolución acuosa de metanol (CH_3OH) 2.45 *M* es de 0.976 g/mL. ¿Cuál es la molalidad de la disolución? La masa molar del metanol es de 32.04 g.

Estrategia Para calcular la molalidad, necesitamos conocer el número de moles de metanol y la masa del disolvente en kilogramos. Suponemos que hay 1 L de disolución, así que el número de moles de metanol es de 2.45 moles.

$$m = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{masa de disolvente (kg)}}$$

se desea calcular (m); conocido (moles de soluto); se necesita encontrar (masa de disolvente (kg))

Solución El primer paso es calcular la masa de agua en un litro de disolución, mediante el uso de la densidad como factor de conversión. La masa total de 1 L de disolución de metanol 2.45 *M* es

$$1 \text{ L disol} \times \frac{1000 \text{ mL disol}}{1 \text{ L disol}} \times \frac{0.976 \text{ g}}{1 \text{ mL disol}} = 976 \text{ g}$$

Debido a que esta disolución contiene 2.45 moles de metanol, la cantidad de agua (disolvente) en la disolución es

$$\text{masa de } H_2O = \text{masa de disolución} - \text{masa de soluto}$$
$$= 976 \text{ g} - \left(2.45 \text{ mol } CH_3OH \times \frac{32.04 \text{ g } CH_3OH}{1 \text{ mol } CH_3OH}\right)$$
$$= 898 \text{ g}$$

(*continúa*)

La molalidad de la disolución se puede calcular mediante la conversión de 898 g a 0.898 kg:

$$\text{molalidad} = \frac{2.45 \text{ mol } CH_3OH}{0.898 \text{ kg } H_2O}$$
$$= 2.73\ m$$

Problemas similares: 12.18*a*), 12.19.

Ejercicio de práctica Calcule la molalidad de una disolución de etanol (C_2H_5OH) 5.86 *M* cuya densidad es de 0.927 g/mL.

EJEMPLO 12.5

Calcule la molalidad de una disolución acuosa de ácido fosfórico (H_3PO_4) a 35.4% (en masa). La masa molar del ácido fosfórico es de 97.99 g.

H_3PO_4

Estrategia Para resolver este tipo de problema conviene suponer que se comienza con 100.0 g de disolución. Si la masa del ácido fosfórico es de 35.4%, o 35.4 g, el porcentaje en masa y la masa de agua deben ser 100.0% – 35.4% = 64.6% o 64.6 g.

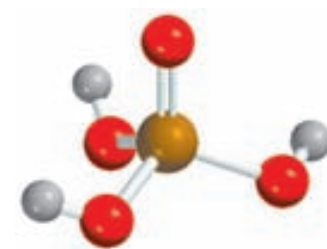
Solución A partir de la masa molar del ácido fosfórico podemos calcular la molalidad en dos pasos, como se mostró en el ejemplo 12.3. En primer lugar calculamos el número de moles de ácido fosfórico en 35.4 g del ácido

$$\text{moles de } H_3PO_4 = 35.4 \text{ g } H_3PO_4 \times \frac{1 \text{ mol } H_3PO_4}{97.99 \text{ g } H_3PO_4}$$
$$= 0.361 \text{ mol } H_3PO_4$$

La masa del agua es de 64.6 g, o 0.0646 kg. Por tanto, la molalidad está dada por

$$\text{molalidad} = \frac{0.361 \text{ mol } H_3PO_4}{0.0646 \text{ kg } H_2O}$$
$$= 5.59\ m$$

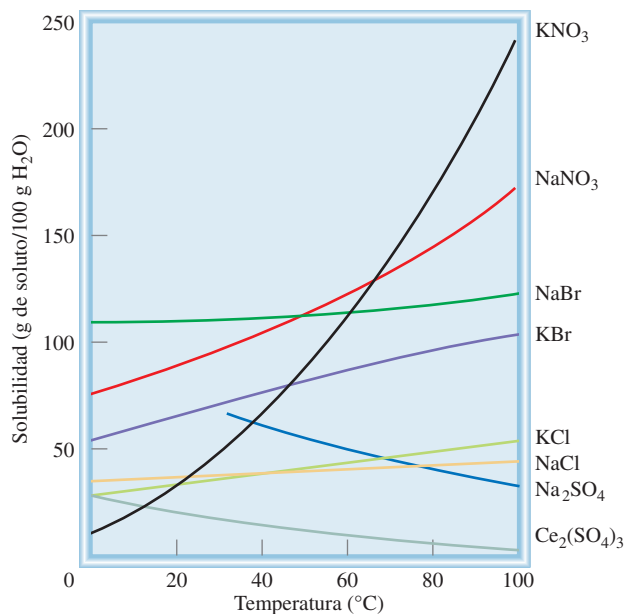
Problema similar: 12.18*b*).

Ejercicio de práctica Calcule la molalidad de una disolución acuosa de cloruro de sodio a 44.6% (en masa).

Revisión de conceptos

Se prepara una disolución a 20°C y su concentración se expresa en tres unidades diferentes: porcentaje en masa, molalidad y molaridad. Después, la disolución se calienta a 88°C. ¿Cuál de las unidades de concentración cambiará (aumentará o disminuirá)?

12.4 Efecto de la temperatura en la solubilidad

Recuerde que la solubilidad se define como la máxima cantidad de un soluto que se puede disolver en determinada cantidad de un disolvente a una *temperatura específica*. La temperatura afecta la solubilidad de la mayor parte de las sustancias. En esta sección analizaremos el efecto de la temperatura sobre la solubilidad de sólidos y gases.

Figura 12.3 Dependencia de la solubilidad de algunos compuestos iónicos en agua, con respecto a la temperatura.

Solubilidad de los sólidos y la temperatura

En la figura 12.3 se muestra la dependencia de la solubilidad de algunos compuestos iónicos en agua con respecto a la temperatura. En la mayor parte de los casos, aunque no en todos, la solubilidad de una sustancia sólida aumenta con la temperatura. Sin embargo, no hay una correlación clara entre el signo de ΔH_{disol} y la variación de la solubilidad con respecto a la temperatura. Por ejemplo, el proceso de disolución del $CaCl_2$ es exotérmico y el del NH_4NO_3 es endotérmico. Pero la solubilidad de ambos compuestos aumenta al incrementarse la temperatura. En general, el efecto de la temperatura sobre la solubilidad debe determinarse en forma experimental.

Cristalización fraccionada

La dependencia de la solubilidad de un sólido respecto de la temperatura varía de manera considerable, como se muestra en la figura 12.3. Por ejemplo, la solubilidad de $NaNO_3$ aumenta rápidamente con la temperatura, en tanto que la de NaCl casi no cambia. Esta gran variación proporciona una forma para obtener sustancias puras a partir de mezclas. La ***cristalización fraccionada*** es la *separación de una mezcla de sustancias en sus componentes puros con base en sus diferentes solubilidades*.

Suponga que tenemos una muestra de 90 g de KNO_3 contaminada con 10 g de NaCl. Para purificar el KNO_3, la mezcla se disuelve en 100 mL de agua a 60°C y entonces la disolución se enfría de manera gradual hasta 0°C. A esta temperatura, las solubilidades de KNO_3 y de NaCl son de 12.1 g/100 g de H_2O y 34.2 g/100 g de H_2O, respectivamente. Así, se separarán de la disolución (90 – 12) g, o 78 g de KNO_3, pero todo el NaCl permanecerá disuelto (figura 12.4). De esta forma, obtenemos alrededor de 90% de la cantidad original de KNO_3 en forma pura. Los cristales de KNO_3 se pueden separar de la disolución mediante filtración.

Muchos de los compuestos sólidos, inorgánicos y orgánicos, que se utilizan en el laboratorio se purifican mediante la cristalización fraccionada. Por lo general el método funciona mejor si el compuesto que se va a purificar tiene una curva de solubilidad con una gran pendiente, es decir, si es mucho más soluble a altas temperaturas que a temperaturas bajas. De otra manera, una gran parte del compuesto permanecerá disuelto a medida que se enfría la disolución. La cristalización fraccionada también funciona bien si la cantidad de impurezas en la disolución es relativamente pequeña.

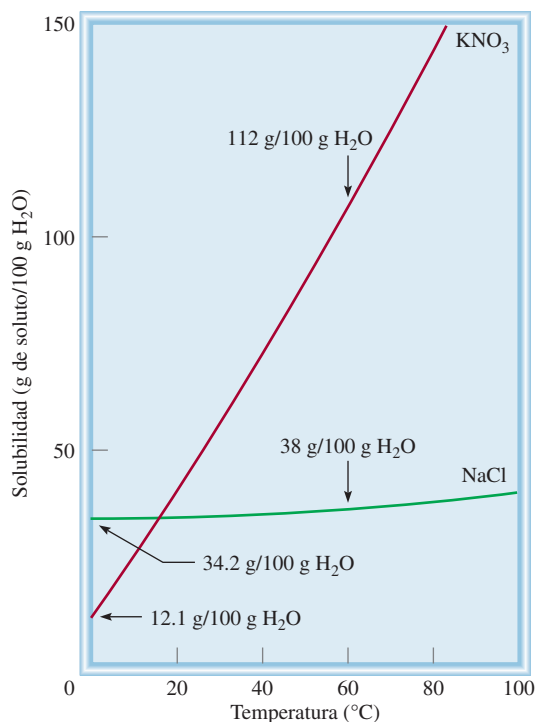



Figura 12.4 Solubilidades del KNO_3 y el NaCl a 0°C y 60°C. La diferencia de su dependencia respecto de la temperatura permite aislar uno de estos compuestos de una disolución que los contiene a ambos, mediante la cristalización fraccionada.

La solubilidad de los gases y la temperatura

La solubilidad de los gases en agua por lo general disminuye al aumentar la temperatura (figura 12.5). Cuando se calienta agua en un recipiente, se pueden ver las burbujas de aire que se forman en las paredes del recipiente antes de que hierva el agua. A medida que aumenta la temperatura, las moléculas de aire disuelto "salen" de la disolución incluso antes de que el agua misma hierva.

La disminución de la solubilidad del oxígeno molecular en agua caliente tiene una relación directa con la *contaminación térmica*, es decir, el aumento de la temperatura del ambiente (en particular, acuífero) a temperaturas que resultan dañinas para los seres que lo habitan. Se calcula que cada año se utilizan en Estados Unidos alrededor de 1×10^{14} galones de agua para enfriamiento industrial, principalmente en la producción de energía eléctrica y nuclear. Este proceso calienta el agua que regresa a los ríos y lagos, de donde se tomó. Los ecologistas están muy preocupados por el efecto de la contaminación térmica en la vida acuática. Los peces, igual que otros animales de sangre fría, tienen mucha mayor dificultad que los humanos para adaptarse a las rápidas fluctuaciones de la temperatura del medio ambiente. Un aumento de la temperatura del agua acelera la velocidad de su metabolismo, que por lo general se duplica por cada aumento de 10°C. La aceleración del metabolismo aumenta la necesidad de oxígeno de los peces al mismo tiempo que disminuye el suministro de oxígeno debido a su menor solubilidad en agua caliente. Es preciso encontrar métodos eficaces para el enfriamiento de las plantas generadoras de energía que causen el menor daño al medio ambiente biológico.

Por otra parte, el conocimiento de la variación de la solubilidad de los gases con la temperatura sirve de ayuda en la práctica de un deporte popular como la pesca. Durante un caluroso día de verano, un pescador con experiencia escoge una zona profunda en el río o lago para atrapar a su presa. Debido a que el contenido de oxígeno es mayor en las regiones más profundas, que además son las más frías, la mayoría de los peces se encontrarán allí.

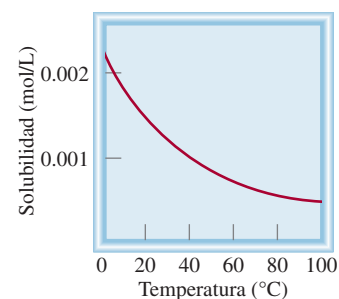



Figura 12.5 Dependencia de la solubilidad del O_2 gaseoso en agua con respecto a la temperatura. Observe que la solubilidad disminuye con el incremento a la temperatura. La presión del gas sobre la disolución es de 1 atm.

12.5 Efecto de la presión en la solubilidad de los gases

Para todos los propósitos prácticos, la presión externa no tiene influencia sobre la solubilidad de líquidos y sólidos, pero afecta enormemente la solubilidad de los gases. La relación cuantitativa entre la solubilidad de los gases y la presión está dada por la ***ley de Henry***,[1] que establece que *la solubilidad de un gas en un líquido es proporcional a la presión del gas sobre la disolución*:

$$c \propto kP$$

$$c = kP \qquad (12.3)$$

Cada gas tiene un diferente valor de *k* a una temperatura determinada.

Aquí, c es la concentración molar (mol/L) del gas disuelto; P es la presión (en atmósferas) del gas sobre la disolución y, para un gas determinado, k es una constante que sólo depende de la temperatura. Las unidades de la constante k son mol/L · atm. Como puede observar, cuando la presión del gas es de 1 atm, c es *numéricamente* igual a k. Si hay varios gases presentes, P es la presión parcial.

La ley de Henry se entiende cualitativamente en términos de la teoría cinética molecular. La cantidad de un gas que se disolverá en un disolvente depende de la frecuencia de colisión de las moléculas del gas contra la superficie del líquido y que queden atrapadas en la fase condensada. Suponga que tenemos un gas en equilibrio dinámico con una disolución [figura 12.6*a*)]. En cada instante, el número de moléculas de gas que entran a la disolución es igual al número de moléculas disueltas que pasan a la fase gaseosa. Si la presión parcial del gas es mayor [figura 12.6*b*)], se disuelven más moléculas en el líquido porque hay más moléculas que chocan con la superficie del líquido. Este proceso continúa hasta que la concentración de la disolución es de nuevo tal que el número de moléculas que salen de la disolución por segundo es igual al número de las que entran a ella. Debido al aumento de la concentración de moléculas, tanto en la fase gaseosa como en la disolución, este número es mayor en *b*) que en *a*), en donde la presión parcial es menor.

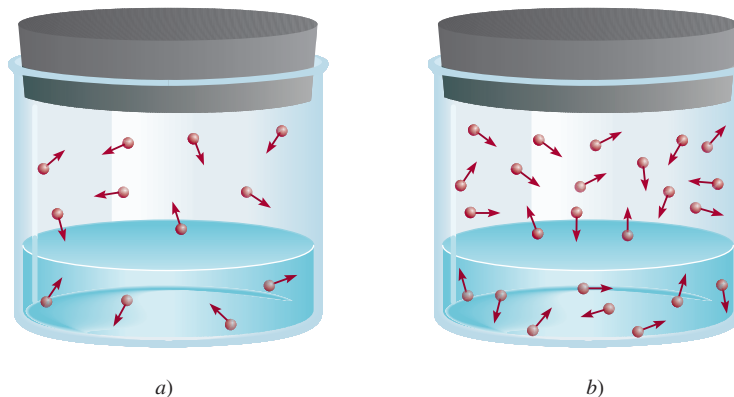
Una demostración práctica de la ley de Henry es la efervescencia que se produce cuando se abre una botella de bebida gaseosa. Antes de sellar la botella con la bebida, se somete a presión con una mezcla de aire y CO_2 saturada con vapor de agua. Debido a la alta presión parcial del CO_2 en la mezcla gaseosa, la cantidad de este gas que se disuelve en la bebida es mucho mayor que la que se disolvería en condiciones atmosféricas normales. Cuando se destapa la botella escapan los gases hasta que la presión de la botella iguala a la presión atmosférica y la cantidad de CO_2 que permanece en la bebida es determinada sólo por la presión parcial

Efervescencia de una bebida gaseosa. La botella se agitó antes de abrirse para ejemplificar el escape de CO_2.

[1] William Henry (1775-1836). Químico inglés. La principal contribución de Henry a la ciencia fue su formulación de la ley que describe la solubilidad de los gases, y que ahora lleva su nombre.

a)

b)

Figura 12.6 Interpretación molecular de la ley de Henry. Cuando la presión parcial del gas sobre la disolución se incrementa de *a*) a *b*), la concentración del gas disuelto también se incrementa de acuerdo con la ecuación (12.3).

atmosférica normal del CO_2, que es de 0.0003 atm. El exceso de CO_2 disuelto sale de la disolución, causando la efervescencia.

En el ejemplo 12.6 se aplica la ley de Henry al nitrógeno gaseoso.

EJEMPLO 12.6

La solubilidad del nitrógeno gaseoso en agua a 25°C y 1 atm es de 6.8×10^{-4} mol/L. ¿Cuál es la concentración (en molaridad) del nitrógeno disuelto en agua bajo condiciones atmosféricas? La presión parcial del nitrógeno gaseoso en la atmósfera es de 0.78 atm.

Estrategia La solubilidad dada permite calcular la constante de la ley de Henry (k), la cual se puede utilizar para determinar la concentración de la disolución.

Solución El primer paso consiste en calcular el valor de k en la ecuación (12.3):

$$c = kP$$

$$6.8 \times 10^{-4} \text{ mol/L} = k(1 \text{ atm})$$

$$k = 6.8 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \cdot \text{atm}$$

Por tanto, la solubilidad del nitrógeno gaseoso en agua es

$$c = (6.8 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \cdot \text{atm})(0.78 \text{ atm})$$

$$= 5.3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$= 5.3 \times 10^{-4}\ M$$

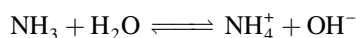
La disminución de la solubilidad es resultado del descenso de la presión de 1 atm a 0.78 atm.

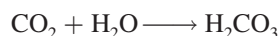
Verificación La proporción de las concentraciones $[(5.3 \times 10^{-4}\ M/6.8 \times 10^{-4}\ M) = 0.78]$ debe ser igual a la proporción de las presiones (0.78 atm/1.0 atm = 0.78).

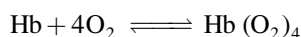
Problema similar: 12.37.

Ejercicio de práctica Calcule la concentración molar del oxígeno en agua a 25°C para una presión parcial de 0.22 atm. La constante de la ley de Henry para el oxígeno es de 1.3×10^{-3} mol/L · atm.

La mayor parte de los gases obedecen la ley de Henry, pero hay algunas excepciones importantes. Por ejemplo, si el gas disuelto *reacciona* con el agua, su solubilidad será mayor. La solubilidad del amoniaco es mucho mayor que la esperada debido a la reacción

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

El dióxido de carbono también reacciona con el agua como sigue:

$$CO_2 + H_2O \longrightarrow H_2CO_3$$

Otro ejemplo interesante es la disolución de oxígeno molecular en la sangre. Normalmente, el oxígeno gaseoso es sólo un poco soluble en agua (vea el ejercicio del ejemplo 12.6). Sin embargo, su solubilidad en la sangre aumenta en gran proporción debido al alto contenido de moléculas de hemoglobina (Hb) en ella. Cada molécula de hemoglobina puede unirse a cuatro moléculas de oxígeno que, finalmente, son liberadas en los tejidos para su utilización en el metabolismo:

$$Hb + 4O_2 \rightleftharpoons Hb(O_2)_4$$

Éste es el proceso que explica la gran solubilidad del oxígeno molecular en la sangre.

En la sección Química en acción de la página 526 se explica un desastre natural mediante la ley de Henry.

QUÍMICA *en acción*

El lago asesino

El desastre ocurrió muy rápido y sin aviso. El 21 de agosto de 1986, en Camerún, un pequeño país en la costa oeste de África, el lago Nyos arrojó de manera repentina una densa nube de dióxido de carbono que llegó rápidamente al valle, donde asfixió a alrededor de 1 700 personas y a muchos animales.

¿Cómo sucedió esta tragedia? El lago Nyos está estratificado en capas que no se mezclan. Hay una barrera que separa el agua potable de la superficie y el de la parte del fondo, formada por una densa disolución que contiene minerales y gases disueltos, entre los que se encuentra el CO_2. El CO_2 gaseoso proviene de manantiales de aguas carbonatadas del subsuelo que llegan, por percolación, al fondo del lago formado en un volcán. Como la presión del agua es mayor en el fondo del lago, la concentración de CO_2 se acumula en forma gradual hasta un nivel peligroso, de acuerdo con la ley de Henry. No se conoce con exactitud qué provocó la liberación del CO_2, pero se cree que un terremoto, algún deslizamiento de tierra o incluso los fuertes vientos pudieron haber alterado el delicado equilibrio del lago, generando olas que mezclaron las capas de agua. Cuando el agua del fondo emergió, el CO_2 disuelto se separó de la disolución, como sucede cuando se destapa una botella de bebida gaseosa. Como el CO_2 es más pesado que el aire, viaja cerca del suelo y por ello literalmente extinguió un pueblo que se encontraba a 15 millas de distancia.

Actualmente, a más de 20 años del accidente, los científicos están preocupados porque consideran que la concentración de CO_2 en el fondo del lago Nyos poco a poco está alcanzando otra vez el nivel de saturación. A fin de evitar la repetición de la tragedia se ha probado bombear el agua del fondo para liberar el CO_2 disuelto, pero este método, además de resultar muy costoso, ha generado controversias, ya que al alterar las aguas cercanas al fondo se podría provocar una liberación incontrolable de CO_2 hacia la superficie. Mientras tanto, esta bomba de tiempo de la naturaleza sigue su marcha.

Las aguas profundas del lago Nyos se bombean hacia la superficie para extraer el CO_2 gaseoso disuelto.

Revisión de conceptos

¿Cuál de los siguientes gases tiene la mayor constante de la ley de Henry en agua a 25°C: CH_4, Ne, HCl, H_2?

12.6 Propiedades coligativas de las disoluciones de no electrólitos

Las ***propiedades coligativas*** (o propiedades colectivas) son *propiedades que dependen sólo del número de partículas de soluto en la disolución y no de la naturaleza de las partículas del soluto*. Todas estas propiedades tienen un mismo origen, todas dependen del número de partículas de soluto presentes, independientemente de que sean átomos, iones o moléculas.

Las propiedades coligativas son la disminución de la presión de vapor, la elevación del punto de ebullición, la disminución del punto de congelación y la presión osmótica. Para el estudio de las propiedades coligativas de disoluciones de no electrólitos es importante recordar que se está hablando de disoluciones relativamente diluidas, es decir, disoluciones cuyas concentraciones son $\leq 0.2\ M$.

Disminución de la presión de vapor

Si un soluto es ***no volátil*** (es decir, *no tiene una presión de vapor que se pueda medir*), la presión de vapor de sus disoluciones siempre es menor que la del disolvente puro. Así, la relación entre la presión de vapor de la disolución y la presión de vapor del disolvente puro depende de la concentración del soluto en la disolución. Esta relación se expresa por la ***ley de Raoult***,[2] que establece que *la presión parcial de un disolvente en una disolución,* P_1*, está dada por la presión de vapor del disolvente puro,* P_1°*, multiplicada por la fracción molar del disolvente en la disolución,* X_1:

Para repasar el concepto de presión de vapor en el equilibrio conforme se aplica a los líquidos puros, vea la sección 11.8.

$$P_1 = X_1 P_1^\circ \tag{12.4}$$

En una disolución que contenga sólo un soluto, $X_1 = 1 - X_2$, donde X_2 es la fracción molar del soluto. Por tanto, la ecuación (12.4) se puede reescribir como

$$P_1 = (1 - X_2)P_1^\circ$$

o

$$P_1 = P_1^\circ - X_2 P_1^\circ$$

así que

$$P_1^\circ - P_1 = \Delta P = X_2 P_1^\circ \tag{12.5}$$

Observamos que la *disminución* de la presión de vapor, ΔP, es directamente proporcional a la concentración del soluto (medida en fracción molar).

El ejemplo 12.7 muestra una aplicación de la ley de Raoult [ecuación (12.5)].

EJEMPLO 12.7

Calcule la presión de vapor de una disolución preparada al disolver 218 g de glucosa (masa molar = 180.2 g/mol) en 460 mL de agua a 30°C. ¿Cuál es la disminución en la presión de vapor? La presión de vapor del agua pura a 30°C está dada en la tabla 5.3 (página 200). Suponga que la densidad de la disolución es de 1.00 g/mL.

$C_6H_{12}O_6$

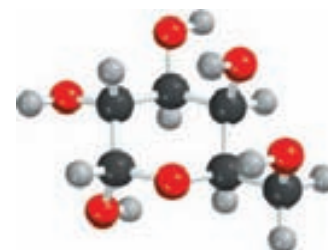
Estrategia Necesitamos la ley de Raoult [ecuación (12.4)] para determinar la presión de vapor de una disolución. Observe que la glucosa es un soluto no volátil.

Solución La presión de vapor de una disolución (P_1) es

se necesita encontrar

$$P_1 = X_1 P_1^\circ$$

se desea calcular   se conoce

(*continúa*)

[2] François Marie Raoult (1830-1901). Químico francés. El trabajo de Raoult se basó principalmente en las propiedades de las disoluciones y en la electroquímica.

Primero calculamos el número de moles de glucosa y de agua en la disolución

$$n_1(\text{agua}) = 460\ \text{mL} \times \frac{1.00\ \text{g}}{1\ \text{mL}} \times \frac{1\ \text{mol}}{18.02\ \text{g}} = 25.5\ \text{mol}$$

$$n_2(\text{glucosa}) = 218\ \text{g} \times \frac{1\ \text{mol}}{180.2\ \text{g}} = 1.21\ \text{mol}$$

La fracción molar del agua, X_1, está dada por

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

$$= \frac{25.5\ \text{mol}}{25.5\ \text{mol} + 1.21\ \text{mol}} = 0.955$$

Como se observa en la tabla 5.3, sabemos que la presión de vapor del agua a 30°C es de 31.82 mmHg. Por tanto, la presión de vapor de la disolución de glucosa es

$$P_1 = 0.955 \times 31.82\ \text{mmHg}$$

$$= 30.4\ \text{mmHg}$$

Por último, la disminución de la presión de vapor es de (31.82 – 30.4) mmHg, o 1.4 mmHg.

Verificación También podemos calcular la disminución de la presión de vapor mediante la ecuación (12.5). Debido a que la fracción molar de la glucosa es de (1 – 0.955) o 0.045, la disminución de la presión de vapor está dada por (0.045) (31.82 mmHg) o 1.4 mmHg.

Problemas similares: 12.49, 12.50.

Ejercicio de práctica Calcule la presión de vapor de una disolución preparada al disolver 82.4 g de urea (masa molar = 60.06 g/mol) en 212 mL de agua a 35°C. ¿Cuál es la disminución de la presión de vapor?

¿Por qué la presión de vapor de una disolución es menor que la del disolvente puro? Como se mencionó en la sección 12.2, una fuerza motriz de los procesos físicos y químicos es el incremento en el desorden; a mayor desorden más favorable el proceso. La evaporación aumenta el desorden de un sistema porque las moléculas en el vapor no están muy cercanas y por tanto tienen menos orden que las de un líquido. Como en una disolución hay más desorden que en un disolvente puro, la diferencia en el desorden entre una disolución y su vapor es menor que la que hay entre un disolvente puro y su vapor. Así, las moléculas del disolvente tienen menor tendencia a abandonar la disolución que a abandonar el disolvente puro, para convertirse en vapor, y la presión de vapor de una disolución es menor que la del disolvente.

Si ambos componentes de una disolución son ***volátiles*** (es decir, *tienen presiones de vapor que se pueden medir*), la presión de vapor de la disolución es la suma de las presiones parciales individuales. La ley de Raoult también se cumple en este caso:

$$P_A = X_A P_A^\circ$$

$$P_B = X_B P_B^\circ$$

donde P_A y P_B son las presiones parciales de los componentes A y B de la disolución; P_A° y P_B° son las presiones de vapor de las sustancias puras y X_A y X_B son sus fracciones molares. La presión total está dada por la ley de Dalton de las presiones parciales (vea la sección 5.6):

$$P_T = P_A + P_B$$

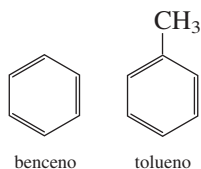
o

$$P_T = X_A P_A^\circ + X_B P_B^\circ$$

Por ejemplo, el benceno y el tolueno son volátiles, tienen estructuras similares y, por tanto, fuerzas intermoleculares semejantes:

CH_3

benceno tolueno

Figura 12.7 Dependencia de las presiones parciales del benceno y del tolueno respecto de sus fracciones molares en una disolución de benceno-tolueno ($X_{tolueno} = 1 - X_{benceno}$) a 80°C. Se dice que esta disolución es ideal debido a que las presiones de vapor obedecen a la ley de Raoult.

En una disolución de benceno y tolueno, la presión de vapor de cada componente obedece la ley de Raoult. En la figura 12.7 se muestra la dependencia de la presión de vapor total (P_T) en una disolución benceno-tolueno con la composición de la disolución. Observe que sólo necesitamos expresar la composición de la disolución en términos de la fracción molar de uno de los componentes. Para cada valor de $X_{benceno}$, la fracción molar del tolueno, $X_{tolueno}$, está dada por ($1 - X_{benceno}$). La disolución benceno-tolueno constituye uno de los pocos ejemplos de una ***disolución ideal***, que es *cualquier disolución que obedece la ley de Raoult*. Una característica de una disolución ideal es que el calor de disolución, ΔH_{disol}, es cero.

La mayor parte de las disoluciones no se comporta de manera ideal en este aspecto. Se consideran los siguientes dos casos, designando dos sustancias volátiles como A y B:

Caso 1: Si las fuerzas intermoleculares entre las moléculas A y B son más débiles que las fuerzas entre las moléculas de A y las fuerzas entre las moléculas de B, entonces estas moléculas tienen mayor tendencia a abandonar la disolución que en el caso de una disolución ideal. Como consecuencia, la presión de vapor de la disolución es mayor que la suma de las presiones de vapor predicha por la ley de Raoult para la misma concentración. Este comportamiento da lugar a una *desviación positiva* [(figura 12.8*a*)]. En este caso, el calor de disolución es positivo (es decir, el proceso de mezclado es endotérmico).

Caso 2: Si las moléculas de A atraen a las moléculas de B con más fuerza que a las de su misma clase, la presión de vapor de la disolución es menor que la suma de las presiones parciales predicha por la ley de Raoult. Esto representa una *desviación negativa* [(figura 12.8*b*)]. En este caso, el calor de disolución es negativo (es decir, el proceso de mezclado es exotérmico).

Destilación fraccionada

La presión de vapor de una disolución tiene relación directa con la ***destilación fraccionada***, *procedimiento de separación de los componentes líquidos de una disolución que se basa en la diferencia en sus puntos de ebullición*. La destilación fraccionada es, en cierta forma, análoga a la cristalización fraccionada. Suponga que deseamos separar un *sistema binario* (un sistema

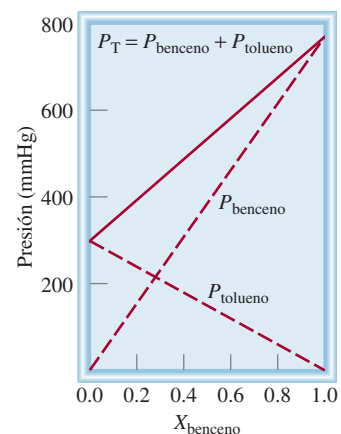
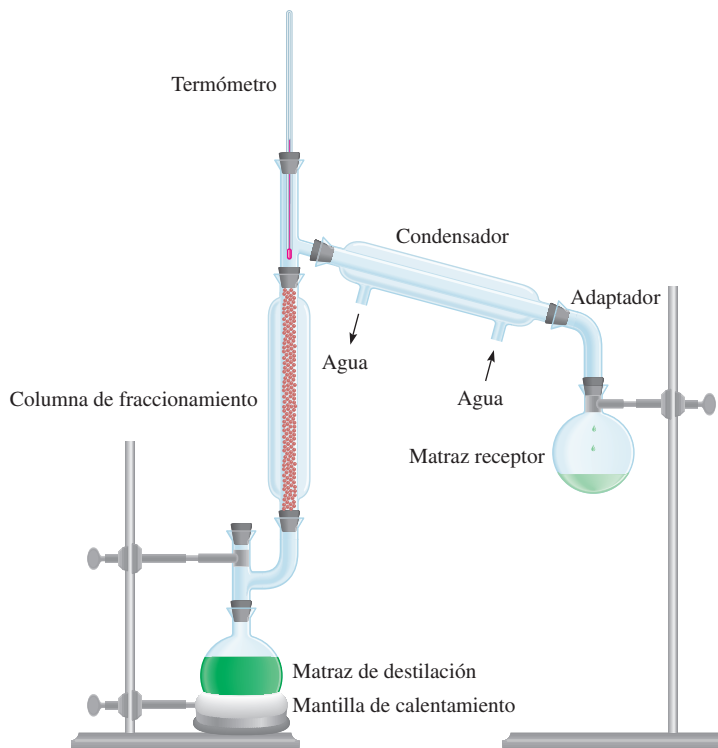



Figura 12.8 Disoluciones no ideales. *a*) La desviación positiva se presenta cuando P_T es mayor que la presión que predice la ley de Raoult (la línea negra sólida). *b*) Desviación negativa. En este caso P_T es menor que la presión que predice la ley de Raoult (línea negra sólida).

Figura 12.9 Aparato para destilación fraccionada en pequeña escala. La columna de fraccionamiento está empacada con pequeñas esferas de vidrio. Cuanto más larga sea la columna de fraccionamiento, más completa será la separación de los líquidos volátiles.

con dos componentes), por ejemplo, benceno-tolueno. Tanto el benceno como el tolueno son relativamente volátiles, a pesar de que sus puntos de ebullición son muy diferentes (80.1°C y 110.6°C, respectivamente). Cuando hervimos una disolución que contiene estas dos sustancias, el vapor formado es algo más rico en el componente más volátil, el benceno. Si el vapor se condensa en un recipiente distinto y se hierve de nuevo el líquido, en la fase de vapor se obtendrá una mayor concentración de benceno. Si se repite este proceso muchas veces, es posible separar por completo el benceno del tolueno.

En la práctica, los químicos utilizan un aparato como el que se muestra en la figura 12.9 para separar líquidos volátiles. El matraz de fondo redondo que contiene la disolución de benceno y tolueno se conecta con una columna larga, empacada con pequeñas esferas de vidrio. Cuando la disolución hierve, el vapor se condensa en las esferas de la parte inferior de la columna y el líquido regresa al matraz de destilación. A medida que transcurre el tiempo, las esferas se calientan, lo que permite que el vapor ascienda lentamente. En esencia, el material de empaque hace que la mezcla benceno-tolueno esté sujeta, de manera continua, a numerosas etapas de evaporación-condensación. En cada etapa, la composición de vapor dentro de la columna se enriquece con el componente más volátil, el de menor punto de ebullición (en este caso, el benceno). El vapor que alcanza la parte superior de la columna es, en esencia, benceno puro, el cual se condensa y se colecta en un matraz receptor.

La destilación fraccionada es tan importante en la industria como en el laboratorio. La industria del petróleo emplea la destilación fraccionada en gran escala para separar los componentes del petróleo crudo. En el capítulo 24 se abundará sobre este proceso.

Elevación del punto de ebullición

El punto de ebullición de una disolución es la temperatura a la cual su vapor de presión iguala a la presión atmosférica externa (vea la sección 11.8). Debido a que la presencia de un soluto no volátil disminuye la presión de vapor de una disolución, también debe afectar el punto de ebullición de la misma. En la figura 12.10 se presenta el diagrama de fases del agua y los cam-

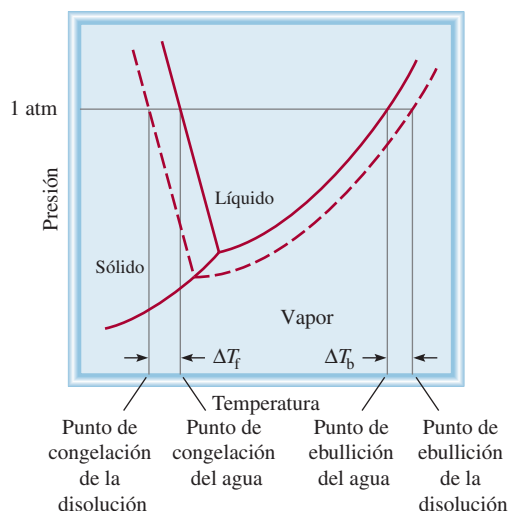



Figura 12.10 Diagrama de fases que ilustra la elevación del punto de presión y la disminución del punto de congelación de disoluciones acuosas. Las curvas punteadas pertenecen a la disolución y las líneas sólidas al disolvente puro. Como se puede observar, el punto de ebullición de la disolución es más alto que el del agua, y el punto de congelación de la disolución es más bajo que el del agua.

bios que ocurren en una disolución acuosa. Debido a que a cualquier temperatura la presión de vapor de la disolución es menor que la del disolvente puro, independientemente de la temperatura, la curva líquido-vapor para la disolución siempre está por debajo de la del disolvente puro. Como consecuencia, la intersección de la curva punteada líquido-vapor y la línea horizontal que marca $P = 1$ atm ocurre a una temperatura *mayor* que el punto de ebullición normal del disolvente puro. Este análisis gráfico muestra que el punto de ebullición de la disolución es mayor que el del agua. La ***elevación del punto de ebullición*** (ΔT_b) se define como *el punto de ebullición de la disolución* (T_b) *menos el punto de ebullición del disolvente puro* (T_b°):

$$\Delta T_b = T_b - T_b^\circ$$

Debido a que $T_b > T_b^\circ$, ΔT_b es una cantidad positiva.

El valor de ΔT_b es proporcional a la disminución de la presión de vapor y también es proporcional a la concentración (molalidad) de la disolución. Es decir

En el cálculo del nuevo punto de ebullición, añada ΔT_b al punto de ebullición normal del solvente.

$$T_b \propto m$$

$$T_b = K_b m \qquad (12.6)$$

donde m es la molalidad de la disolución y K_b es la *constante molal de elevación del punto de ebullición*. Las unidades de K_b son °C/m. Es importante entender la selección de las unidades de concentración en este caso. Se está trabajando con un sistema (la disolución) cuya temperatura *no* se mantiene constante, de modo que no es posible expresar la concentración en unidades de molaridad, pues ésta cambia con la temperatura.

En la tabla 12.2 se muestran los valores de K_b de varios disolventes comunes. Por medio de la constante de elevación del punto de ebullición para el agua y la ecuación (12.6), se puede observar que si la molalidad de una disolución acuosa es de 1.00 m, su punto de ebullición será de 100.52°C.

Disminución del punto de congelación

Para una persona no científica tal vez pase inadvertido el fenómeno de la elevación del punto de ebullición, pero un observador cuidadoso, que viva en un clima frío, está familiarizado con la disminución del punto de congelación. El hielo, en las carreteras y banquetas congeladas, se derrite cuando se le espolvorean sales como NaCl o $CaCl_2$. Este método antihielo funciona porque disminuye el punto de congelación del agua.

El tratamiento antihielo para los aviones está basado en la disminución del punto de congelación.

TABLA 12.2 Constantes molales de elevación del punto de ebullición y de disminución del punto de congelación de varios líquidos comunes

Disolvente	Punto de congelación normal (°C)*	K_f (°C/m)	Punto de ebullición normal (°C)*	K_b (°C/m)
Agua	0	1.86	100	0.52
Benceno	5.5	5.12	80.1	2.53
Etanol	–117.3	1.99	78.4	1.22
Ácido acético	16.6	3.90	117.9	2.93
Ciclohexano	6.6	20.0	80.7	2.79

* Medido a 1 atm.

En la figura 12.10 se observa con claridad que al disminuir la presión de vapor de la disolución, la curva sólido-líquido se desplaza hacia la izquierda. Como consecuencia, la intersección de esta línea con la línea horizontal ocurre a una temperatura menor que para el punto de congelación del agua. La ***disminución del punto de congelación*** (ΔT_f) se define como *el punto de congelación del disolvente puro* (T_f°) *menos el punto de congelación de la disolución* (T_f):

$$\Delta T_f = T_f^\circ - T_f$$

En el cálculo del nuevo punto de ebullición, reste ΔT_f del punto de congelación normal del disolvente.

Debido a que $T_f^\circ > T_f$, ΔT_f es una cantidad positiva. De nuevo, ΔT_f es proporcional a la concentración de la disolución:

$$\Delta T_f \propto m$$

$$\Delta T_f = K_f m \qquad (12.7)$$

donde m es la concentración del soluto en unidades de molalidad y K_f es la *constante molal de la disminución del punto de congelación* (vea la tabla 12.2). Igual que para K_b, las unidades de K_f son °C/m.

La explicación cualitativa de la disminución del punto de congelación es la siguiente. La congelación implica la transición de un estado desordenado a un estado ordenado. Para que esto suceda, el sistema debe liberar energía. Como en una disolución hay mayor desorden que en el disolvente, es necesario que libere más energía para generar orden que en el caso de un disolvente puro. Por ello, la disolución tiene menor punto de congelación que el disolvente. Observe que cuando se congela una disolución, el sólido que se separa es el componente de disolvente puro.

Para la elevación del punto de ebullición, el soluto debe ser no volátil, pero no se aplica la misma restricción para la disminución del punto de congelación. Por ejemplo, el metanol (CH_3OH), un líquido bastante volátil que hierve a 65°C, algunas veces se utiliza como anticongelante en los radiadores de los automóviles.

En el ejemplo 12.8 se describe una aplicación práctica de la disminución del punto de congelación.

En regiones con climas fríos, se debe utilizar anticongelante durante el invierno en los radiadores de los autos.

EJEMPLO 12.8

El etilenglicol (EG), $CH_2(OH)CH_2(OH)$, es un anticongelante comúnmente utilizado en automóviles. Es soluble en agua y bastante no volátil (p. eb. 197°C). Calcule el punto de congelación de una disolución que contenga 651 g de esta sustancia en 2 505 g de agua. ¿Debe mantener esta sustancia en el radiador de su automóvil durante el verano? La masa molar del etilenglicol es de 62.01 g.

(*continúa*)

Estrategia Este problema pide que se encuentre la disminución del punto de congelación de la disolución

$$\Delta T_f = K_f m$$

(ΔT_f: se desea calcular; K_f: constante; m: se necesita encontrar)

La información proporcionada permite calcular la molalidad de la disolución y con base en la tabla 12.2 se encontrará el valor de K_f para el agua.

Solución Para encontrar el valor de la molalidad de la disolución necesitamos conocer el número de moles de EG y la masa del disolvente en kilogramos. Encontramos la masa molar del EG, convertimos la masa del disolvente en 2.505 kg, y la molalidad se calcula como sigue:

$$651 \text{ g EG} \times \frac{1 \text{ mol EG}}{62.07 \text{ g EG}} = 10.5 \text{ mol EG}$$

$$m = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{masa de disolvente (kg)}}$$

$$= \frac{10.5 \text{ mol EG}}{2.505 \text{ kg } H_2O} = 4.19 \text{ mol EG/kg } H_2O$$

$$= 4.19\ m$$

Con base en la ecuación (12.7) y en la tabla 12.2 escribimos:

$$T_f = K_f m$$

$$= (1.86°C/m)(4.19\ m)$$

$$= 7.79°C$$

Debido a que el agua pura se congela a 0°C, la disolución se congelará a (0 – 7.79)°C o –7.79°C. Podemos calcular la elevación del punto de ebullición de la forma siguiente:

$$T_b = K_b m$$

$$= (0.52°C/m)(4.19\ m)$$

$$= 2.2°C$$

Debido a que la disolución hervirá a (100 + 2.2)°C, o 102.2°C, sería preferible dejar el anticongelante en el radiador del automóvil en verano para evitar la ebullición de la disolución.

Problemas similares: 12.56, 12.59.

Ejercicio de práctica Calcule el punto de ebullición y el punto de congelación de una disolución que contenga 478 g de etilenglicol en 3 202 g de agua.

Revisión de conceptos

Este diagrama muestra las curvas de presión de vapor para el benceno puro y una disolución de un soluto no volátil en benceno. Estime la molalidad de la disolución en benceno.

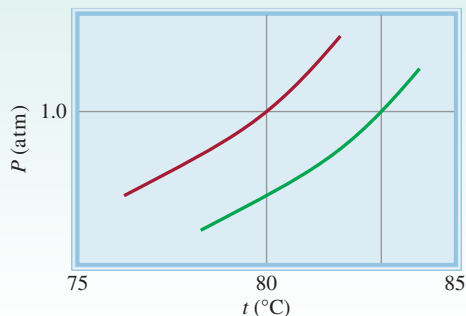
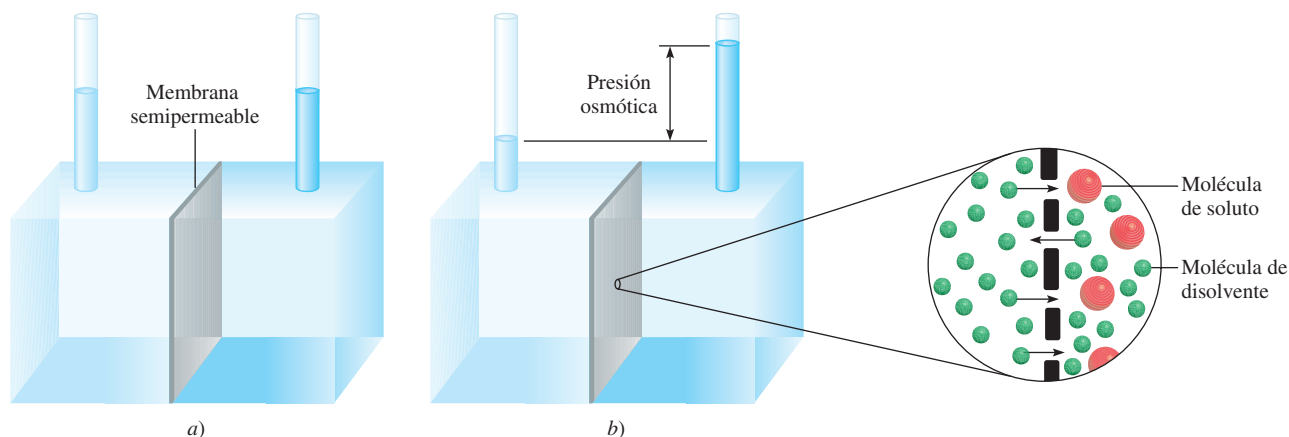
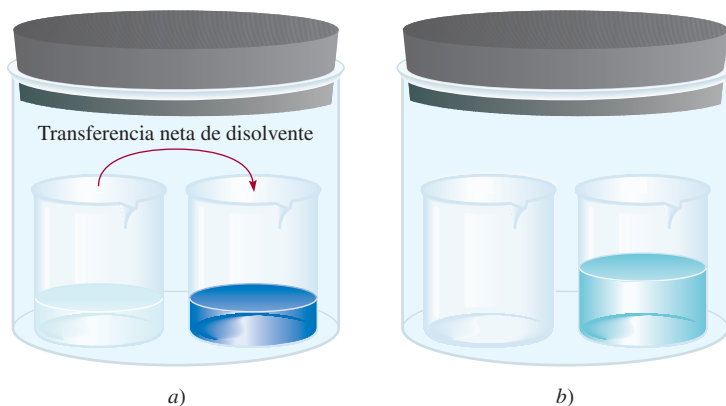



Figura 12.11 Presión osmótica. *a*) Los niveles del disolvente puro (izquierda) y de la disolución (derecha) son iguales al principio. *b*) Durante la ósmosis, el nivel del lado de la disolución aumenta como resultado del flujo neto del disolvente de izquierda a derecha. La presión osmótica es igual a la presión hidrostática ejercida por la columna del fluido en el tubo de la derecha en equilibrio. Básicamente se observa el mismo efecto cuando el disolvente puro se sustituye por una disolución más diluida que la de la derecha.

Presión osmótica

Muchos procesos químicos y biológicos dependen de la ***ósmosis***, *el paso selectivo de moléculas del disolvente a través de una membrana porosa desde una disolución diluida hacia una de mayor concentración*. En la figura 12.11 se ejemplifica este fenómeno. El compartimiento de la izquierda del aparato contiene el disolvente puro; el compartimiento de la derecha contiene una disolución. Los dos compartimientos están separados por medio de una ***membrana semipermeable***, *que permite el paso de moléculas del disolvente pero impide el paso de moléculas de soluto*. Al principio, el nivel de agua en los dos tubos es igual [vea la figura 12.11*a*)]. Después de algún tiempo, el nivel del tubo de la derecha empieza a aumentar y continúa elevándose hasta que se alcanza el equilibrio, es decir, hasta que ya no se observa ningún cambio. La ***presión osmótica*** (π) de una disolución es la *presión que se requiere para detener la ósmosis*. Como se muestra en la figura 12.11*b*), esta presión puede medirse directamente a partir de la diferencia en los niveles finales del fluido.

¿Cuál es la causa del movimiento espontáneo del agua de izquierda a derecha en este caso? La situación que se presenta en la figura 12.12 ayuda a comprender cuál es la fuerza motriz de la ósmosis. Debido a que la presión de vapor del agua pura es mayor que la presión de vapor de la disolución, hay una transferencia neta de agua desde el recipiente de la izquierda al de la derecha. Si se deja el tiempo suficiente, la transferencia continúa hasta que ya no queda agua en el recipiente de la izquierda. Una fuerza semejante provoca el movimiento del disolvente puro hacia la disolución durante la ósmosis.

Figura 12.12 *a*) Las presiones de vapor diferentes al interior del recipiente producen una transferencia neta de agua desde el vaso de la izquierda (que contiene agua pura) hacia el de la derecha (que contiene una disolución). *b*) En el equilibrio, toda el agua del vaso de la izquierda se transfirió al vaso de la derecha. La fuerza impulsora para la transferencia del disolvente es análoga al fenómeno osmótico que se mostró en la figura 12.11.

La presión osmótica de una disolución está dada por

$$\pi = MRT \tag{12.8}$$

donde M es la molaridad de la disolución, R la constante de los gases (0.0821 L · atm/K · mol) y T la temperatura absoluta. La presión osmótica, π, se expresa en atm. Debido a que las mediciones de presión osmótica se llevan a cabo a temperatura constante, la concentración se expresa en unidades de molaridad, más convenientes que las de molalidad.

Al igual que la elevación del punto de ebullición y la disminución del punto de congelación, la presión osmótica es directamente proporcional a la concentración de la disolución. Esto es lo que se esperaría, ya que todas las propiedades coligativas dependen sólo del número de partículas de soluto disueltas en la disolución. Si dos disoluciones tienen la misma concentración, y, por tanto, la misma presión osmótica, se dice que son *isotónicas*. Si dos disoluciones tienen diferente presión osmótica, se dice que la disolución de mayor concentración es *hipertónica* y la disolución más diluida se describe como *hipotónica* (figura 12.13).

Aunque la ósmosis es un fenómeno conocido y muy estudiado, se sabe relativamente poco acerca de cómo las membranas semipermeables detienen el paso de algunas moléculas en tanto que permiten el paso de otras. En algunos casos es simplemente por el tamaño. Una membrana semipermeable puede tener poros lo suficientemente pequeños para permitir el paso sólo de moléculas del disolvente. En otros casos, un mecanismo diferente es el responsable de la selectividad de la membrana, por ejemplo, una mayor "solubilidad" del disolvente en la membrana.

El fenómeno de la presión osmótica se manifiesta en muchas aplicaciones interesantes. Para estudiar el contenido de los eritrocitos (las células rojas de la sangre) que está protegido del medio externo por una membrana semipermeable, los bioquímicos utilizan una técnica llamada hemólisis. Los eritrocitos se colocan en una disolución hipotónica. Como ésta tiene una concentración menor que la del medio intracelular, el agua entra a las células, como se muestra en la foto central de la figura 12.13*d*). Las células se hinchan y finalmente se rompen, liberando hemoglobina y otras moléculas.

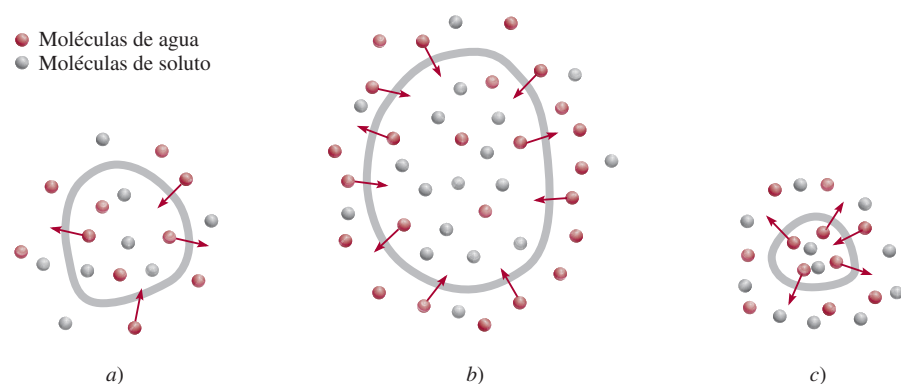
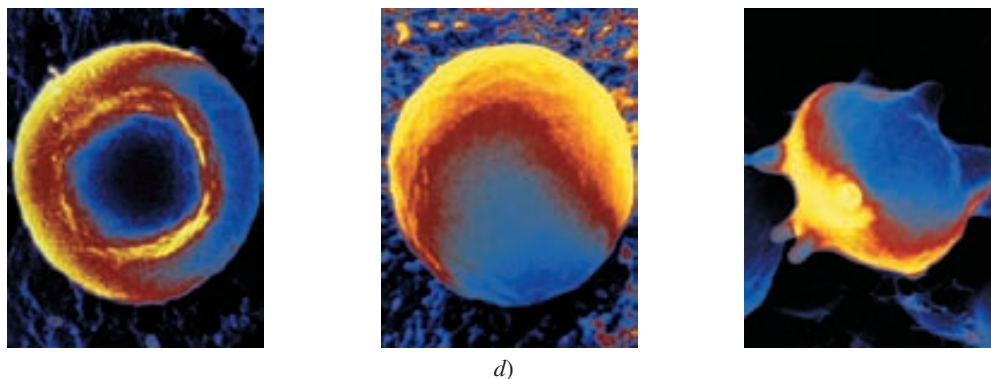



Figura 12.13 Una célula en *a*) en disolución isotónica, *b*) en disolución hipotónica y *c*) en disolución hipertónica. La célula permanece sin cambios en *a*), se hincha en *b*) y se encoge en *c*). *d*) De izquierda a derecha: célula sanguínea en una disolución isotónica, en una disolución hipotónica y en una disolución hipertónica.

La conservación casera de las compotas y jaleas proporciona otro ejemplo del uso de la presión osmótica. El uso de una gran cantidad de azúcar es esencial para el proceso de conservación porque el azúcar ayuda a matar las bacterias que provocan el botulismo. Como se muestra en la figura 12.13*c*), cuando una célula bacteriana está en una disolución hipertónica (alta concentración) de azúcar, el agua intracelular tiende a salir de la célula bacteriana hacia la disolución más concentrada, por ósmosis. Este proceso, conocido como *crenación*, hace que la célula se encoja y finalmente muera. La acidez natural de los frutos también inhibe el crecimiento bacteriano.

Secuoyas de California.

La presión osmótica también es el mecanismo principal para el transporte ascendente del agua en las plantas. Como las hojas constantemente liberan agua al aire, mediante un proceso que se denomina *transpiración*, aumenta la concentración de soluto en los fluidos de las hojas. El agua es impulsada a través del tronco, las ramas y los tallos de los árboles por presión osmótica. Se requiere de una presión de 10 a 15 atm para que el agua alcance las hojas más altas de las secuoyas de California, que llegan a medir hasta 120 m de altura. (La acción capilar, estudiada en la sección 11.3 es responsable de que el agua ascienda sólo unos cuantos centímetros.)

En el ejemplo 12.9 se muestra que es factible utilizar la medición de la presión osmótica para calcular la concentración de una disolución.

EJEMPLO 12.9

La presión osmótica promedio del agua de mar, medida en el tipo de aparato mostrado en la figura 12.11, es aproximadamente de 30.0 atm a 25°C. Calcule la concentración molar de una disolución acuosa de sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) que es isotónica con el agua de mar.

Estrategia Cuando decimos que la disolución de sacarosa es isotónica con el agua de mar, ¿qué podemos concluir acerca de las presiones osmóticas de estas dos disoluciones?

Solución Una disolución de sacarosa que es isotónica con el agua de mar debe tener la misma presión osmótica, 30.0 atm. Mediante la ecuación (12.8),

$$\pi = MRT$$

$$M = \frac{\pi}{RT} = \frac{30.0 \text{ atm}}{(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K})}$$

$$= 1.23 \text{ mol/L}$$

$$= 1.23\ M$$

Problema similar: 12.63.

Ejercicio de práctica ¿Cuál es la presión osmótica (en atm) de una disolución de urea 0.884 *M* a 16°C?

Revisión de conceptos

¿Qué significa cuando decimos que la presión ósmotica de una muestra de agua de mar está a 25 atm en cierta temperatura?

Empleo de las propiedades coligativas en la determinación de la masa molar

Las propiedades coligativas de las disoluciones de no electrólitos proporcionan un medio para determinar la masa molar de un soluto. En teoría, cualquiera de las cuatro propiedades coli-

gativas sirve para este propósito. Sin embargo, en la práctica sólo se utilizan la disminución del punto de congelación y la presión osmótica, porque son las que presentan los cambios más pronunciados. El procedimiento es como sigue. A partir de la disminución del punto de congelación o de la presión osmótica, determinados en forma experimental, es posible calcular la molalidad o la molaridad de una disolución. Conociendo la masa del soluto se determina fácilmente su masa molar, como se demuestra con los ejemplos 12.10 y 12.11.

EJEMPLO 12.10

Una muestra de 7.85 g de un compuesto con la fórmula empírica C_5H_4 se disuelve en 301 g de benceno. El punto de congelación de la disolución es de 1.05°C por debajo del punto de congelación del benceno puro. ¿Cuál será la masa molar y la fórmula molecular de este compuesto?

Estrategia La solución de este problema requiere tres pasos: en primer lugar, se calculará la molalidad de la disolución a partir de la disminución del punto de congelación. Después, a partir de la molalidad se determina el número de moles en 7.85 g de compuesto y, por tanto, su masa molar. Por último, al comparar la masa molar experimental con la masa molar empírica podremos escribir la fórmula molecular.

Solución La secuencia de conversiones para calcular la masa molar del compuesto es

disminución del punto de congelación ⟶ molalidad ⟶ número de moles ⟶ masa molar

El primer paso consiste en calcular la molalidad de la disolución. A partir de la ecuación (12.7) y de la tabla 12.2 escribimos

$$\text{molalidad} = \frac{T_f}{K_f} = \frac{1.05°\text{C}}{5.12°\text{C}/m} = 0.205\ m$$

Debido que hay 0.205 moles de soluto en 1 kg de disolvente, el número de moles del soluto en 301 gramos, o 0.301 kg, de disolvente es

$$0.301\ \text{kg} \times \frac{0.205\ \text{mol}}{1\ \text{kg}} = 0.0617\ \text{mol}$$

Por tanto, la masa molar del soluto es

$$\text{masa molar} = \frac{\text{gramos de compuesto}}{\text{moles de compuesto}}$$

$$= \frac{7.85\ \text{g}}{0.0617\ \text{mol}} = 127\ \text{g/mol}$$

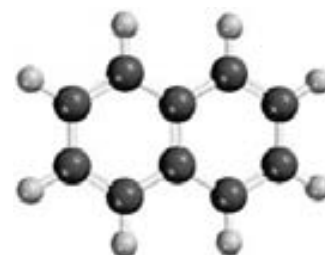
$C_{10}H_8$

Ahora, podemos determinar la proporción

$$\frac{\text{masa molar}}{\text{masa molar empírica}} = \frac{127\ \text{g/mol}}{64\ \text{g/mol}} \approx 2$$

Por tanto, la fórmula molecular es de $(C_5H_4)_2$ o $C_{10}H_8$ (naftaleno).

Problema similar: 12.57.

Ejercicio de práctica Una disolución de 0.85 g de un compuesto orgánico en 100.0 g de benceno tiene un punto de congelación de 5.16°C. ¿Cuál es la molalidad de la disolución y la masa molar del soluto?

EJEMPLO 12.11

Se prepara una disolución disolviendo 35.0 g de hemoglobina (Hb) en suficiente agua para obtener un volumen de 1 L. Si la presión osmótica de la disolución es de 10.0 mmHg a 25°C, calcule la masa molar de la hemoglobina.

Estrategia Se nos pide que calcular la masa molar de la Hb. Los pasos son similares a los del ejemplo 12.10. A partir de la presión osmótica de la disolución, calculamos su molaridad. Después, con la molaridad determinamos el número de moles en 35.0 g de Hb y, por tanto, su masa molar. ¿Qué unidades debemos utilizar para π y la temperatura?

Solución La secuencia de conversiones es la siguiente:

$$\text{presión osmática} \longrightarrow \text{molaridad} \longrightarrow \text{número de moles} \longrightarrow \text{masa molar}$$

En primer lugar calculamos la molaridad por medio de la ecuación (12.8)

$$\pi = MRT$$

$$M = \frac{\pi}{RT}$$

$$= \frac{10.0 \text{ mmHg} \times \dfrac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}}}{(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K})}$$

$$= 5.38 \times 10^{-4}\ M$$

El volumen de la disolución es de 1 L, así que debe contener 5.38×10^{-4} moles de Hb. Utilizamos esta cantidad para calcular la masa molar:

$$\text{moles de Hb} = \frac{\text{masa de Hb}}{\text{masa molar de Hb}}$$

$$\text{masa molar de Hb} = \frac{\text{masa de Hb}}{\text{moles de Hb}}$$

$$= \frac{35.0 \text{ g}}{5.38 \times 10^{-4} \text{ mol}}$$

$$= 6.51 \times 10^{4} \text{ g/mol}$$

Problemas similares: 12.64, 12.66.

Ejercicio de práctica Una disolución de 202 mL de benceno que contiene 2.47 g de un polímero orgánico tiene una presión osmótica de 8.63 mmHg a 21°C. Calcule la masa molar del polímero.

Una presión de 10.0 mmHg, como la del ejemplo 12.11, se puede medir fácilmente y con exactitud. Por esta razón, las mediciones de presión osmótica son muy útiles para la determinación de masas molares de moléculas grandes como las proteínas. Para demostrar la mayor utilidad práctica de la presión osmótica sobre la disminución del punto de congelación, calcularemos el cambio en el punto de congelación de la misma disolución de hemoglobina. Si una disolución está muy diluida, se supone que la molaridad es igual a la molalidad. (La molaridad sería igual a la molalidad si la densidad de la disolución fuera de 1 g/mL.) Por ello, a partir de la ecuación (12.7) escribimos

La densidad del mercurio es de 13.6 g/mL. Por tanto, 10 mmHg corresponde a una columna de agua de 13.6 cm de altura.

$$\Delta T_f = (1.86°\text{C}/m)(5.38 \times 10^{-4}\ m)$$
$$= 1.00 \times 10^{-3}°\text{C}$$

La disminución del punto de congelación en un milésimo de grado es un cambio de temperatura demasiado pequeño para medirlo con exactitud. Por esta razón, la técnica de la dismi-

nución del punto de congelación es más útil para determinar la masa molar de moléculas más pequeñas y más solubles, cuya masa molar sea de 500 g o menos, debido a que la disminución del punto de congelación de sus disoluciones es mucho mayor.

12.7 Propiedades coligativas de las disoluciones de electrólitos

El estudio de las propiedades coligativas de electrólitos precisa un método diferente del que se utiliza para las propiedades coligativas de los no electrólitos. La razón de esto es que los electrólitos en disolución se disocian en iones; por tanto, cuando se disuelve una unidad de un compuesto de un electrólito se separa en dos o más partículas. (Recuerde que el número de partículas de soluto es el que determina las propiedades coligativas de una disolución.) Por ejemplo, cada unidad de NaCl se disocia en dos iones, Na^+ y Cl^-. Así, las propiedades coligativas de una disolución de NaCl 0.1 *m* deben ser el doble de las de una disolución 0.1 *m* de un no electrólito, como la sacarosa. De igual manera, se debe esperar que una disolución de $CaCl_2$ 0.1 *m* cause una disminución del punto de congelación del triple que la producida por una disolución de sacarosa 0.1 *m*, porque cada unidad de $CaCl_2$ produce tres iones. Para explicar este efecto, definimos una cantidad, denominada ***factor de van't Hoff***,[3] que está dada por

$$i = \frac{\text{número real de partículas en disolución después de la disociación}}{\text{número de unidades de fórmula inicialmente disueltas en la disolución}} \qquad (12.9)$$

Cada unidad de NaCl o de KNO_3 que se disocia produce dos iones (i = 2); cada unidad de Na_2SO_4 o de $MgCl_2$ que se disocia produce tres iones (i = 3).

Así, i debe ser 1 para todos los no electrólitos. Para los electrólitos fuertes, como NaCl y KNO_3, i debe ser 2, y para electrólitos fuertes del tipo de Na_2SO_4 y $CaCl_2$, i debe ser 3. En consecuencia, las ecuaciones de las propiedades coligativas deben modificarse como sigue:

$$T_b = iK_b m \qquad (12.10)$$

$$T_f = iK_f m \qquad (12.11)$$

$$\pi = iMRT \qquad (12.12)$$

En realidad, las propiedades coligativas de las disoluciones de electrólitos son más pequeñas de lo que se espera, porque a concentraciones elevadas intervienen las fuerzas electrostáticas y forman pares iónicos. Un ***par iónico*** está formado por *uno o más cationes y uno o más aniones unidos mediante fuerzas electrostáticas.* La presencia de un par iónico reduce el número de partículas en disolución, lo que conduce a la disminución de las propiedades coligativas (figura 12.14). Los electrólitos que contienen múltiples cargas como Mg^{2+}, Al^{3+}, SO_4^{2-} y PO_4^{3-} tienen mayor tendencia a formar pares iónicos que los electrólitos como NaCl y KNO_3, que constan de iones con una sola carga.

La tabla 12.3 presenta los valores de i, medidos experimentalmente, y los valores calculados suponiendo una disociación completa. Como se observa, son muy parecidos pero no idénticos, lo que indica que es apreciable la formación de pares iónicos en disoluciones de esa concentración.

Figura 12.14 *a*) Iones libres y *b*) pares iónicos en disolución. El par iónico no tiene una carga neta y, por tanto, no puede conducir la electricidad en disolución.

[3] Jacobus Hendricus van't Hoff (1852-1911). Químico holandés. Uno de los químicos más sobresalientes de su tiempo, van't Hoff realizó trabajos importantes en termodinámica, estructura molecular y actividad óptica, y en la química de las disoluciones. En 1901 recibió el primer premio Nobel en Química.

TABLA 12.3 Factor de van't Hoff de disoluciones de electrólitos 0.0500 *M* a 25°C

Electrólito	*i* (medido)	*i* (calculado)
Sacarosa*	1.0	1.0
HCl	1.9	2.0
NaCl	1.9	2.0
$MgSO_4$	1.3	2.0
$MgCl_2$	2.7	3.0
$FeCl_3$	3.4	4.0

* La sacarosa es un no electrólito. Se incluye aquí sólo para fines comparativos.

Revisión de conceptos

Indique qué compuesto en cada uno de los siguientes grupos tiene la mayor tendencia a formar pares iónicos en agua: *a*) NaCl o Na_2SO_4, *b*) $MgCl_2$ o $MgSO_4$, *c*) LiBr o KBr.

EJEMPLO 12.12

La presión osmótica de una disolución de yoduro de potasio (KI) 0.010 *M* a 25°C es de 0.465 atm. Calcule el factor de van't Hoff para el KI a esta concentración.

Estrategia Observe que el KI es un electrólito fuerte, así que esperamos que se disocie completamente en disolución. Si es así, su presión osmótica sería

$$2(0.010\ M)(0.0821\ \text{L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(298\ \text{K}) = 0.489\ \text{atm}$$

Sin embargo, la presión osmótica medida es tan sólo de 0.465 atm. La presión osmótica menor que la pronosticada significa que hay formación de pares iónicos, la cual reduce el número de partículas de soluto (iones K^+ e I^-) en disolución.

Solución A partir de la ecuación (12.12) tenemos

$$\begin{aligned} i &= \frac{\pi}{MRT} \\ &= \frac{0.465\ \text{atm}}{(0.010\ M)(0.0821\ \text{L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(298\ \text{K})} \\ &= 1.90 \end{aligned}$$

Problema similar: 12.77.

Ejercicio de práctica La disminución del punto de congelación de una disolución de $MgSO_4$ 0.100 *m* es de 0.225°C. Calcule el factor de van't Hoff del $MgSO_4$ a esta concentración.

Revisión de conceptos

La presión osmótica de la sangre es de aproximadamente 7.4 atm. ¿Cuál es la concentración aproximada de una disolución salina (disolución de NaCl) que debe usar un médico para una inyección intravenosa? Use 37°C como temperatura fisiológica.

En la sección Química en acción de la página 541 se describen tres técnicas físicas para obtener un disolvente puro (agua) a partir de una disolución (agua de mar).

QUÍMICA *en acción*

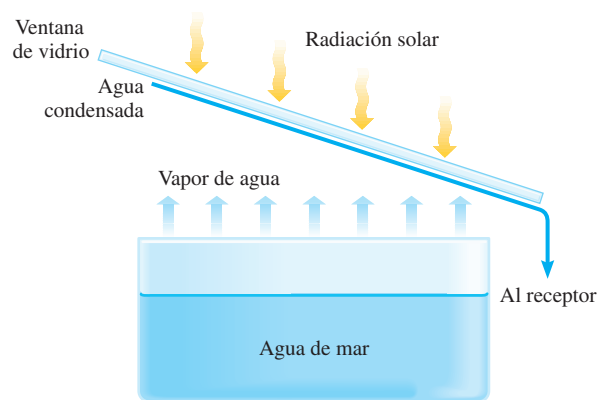
Desalinización

Durante siglos, los científicos han buscado formas de separar las sales del agua de mar, proceso denominado *desalinización*, para aumentar el suministro de agua potable. El océano es una disolución acuosa extremadamente compleja y abundante. Hay alrededor de 1.5×10^{21} L de agua en los océanos, de la cual 3.5% (en masa) es material disuelto. La tabla que se presenta en esta sección enumera la concentración de siete sustancias que juntas comprenden más de 99% de los constituyentes disueltos en el agua de mar. En una era en que los astronautas han pisado la superficie lunar y se han realizado avances espectaculares en la ciencia y la medicina, la desalinización puede parecer un objetivo demasiado simple. Sin embargo, la tecnología para llevar a cabo este proceso es muy costosa. Resulta interesante la paradoja de que en nuestra sociedad tecnológica, lograr algo tan simple como la desalinización a un costo socialmente aceptable sea muchas veces tan difícil como alcanzar algo tan complejo como enviar a un astronauta a la Luna.

Composición del agua de mar

Iones	**g/kg de agua de mar**
Cloruro (Cl^-)	19.35
Sodio (Na^+)	10.76
Sulfato (SO_4^{2-})	2.71
Magnesio (Mg^{2+})	1.29
Calcio (Ca^{2+})	0.41
Potasio (K^+)	0.39
Bicarbonato (HCO_3^-)	0.14

Destilación

El método más antiguo de desalinización, la destilación, produce más de 90% de aproximadamente 500 millones de galones de la capacidad diaria de los sistemas de desalinización que están actualmente en operación alrededor del mundo. El proceso implica la vaporización del agua de mar y después la condensación del vapor de agua pura. La mayor parte de los sistemas de destilación utilizan energía calorífica para llevar este procedimiento a cabo. Los intentos para reducir el costo de la destilación incluyen el uso de la radiación solar como fuente de energía. Este método es atractivo debido a que la luz solar normalmente es más intensa en tierras áridas, donde la necesidad de agua es mayor. Sin embargo, a pesar de las intensas investigaciones y de los esfuerzos de desarrollo, existen varios problemas de ingeniería, y los “alambiques solares” aún no operan a gran escala.

Alambique solar para la desalinización del agua de mar.

Congelación

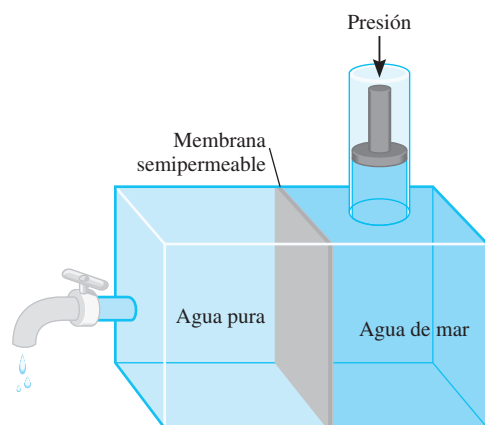
La desalinización mediante congelación ha estado también en desarrollo durante varios años, pero aún no se ha vuelto comercialmente factible. Este método se fundamenta en que cuando una disolución acuosa (en este caso, el agua de mar) se congela, el sólido que se separa de la disolución es agua casi pura. Así, los cristales de hielo que se forman a partir del congelamiento del agua de mar en las plantas desalinizadoras se pueden lavar y derretir para producir agua potable. La principal ventaja del congelamiento es su bajo consumo de energía, comparado con la destilación. El calor de vaporización de agua es de 40.79 kJ/mol, en tanto que el de la fusión es sólo de 6.01 kJ/mol. Algunos científicos incluso han sugerido que una solución parcial para la escasez de agua en California sería remolcar ice-

(*continúa*)

12.8 Coloides

Las disoluciones estudiadas hasta aquí son verdaderas mezclas homogéneas. Ahora consideraremos lo que sucede si se adiciona arena a un recipiente con agua y se agita. Al principio, las partículas de arena quedan suspendidas, pero poco a poco se depositan en el fondo. Éste es un ejemplo de una mezcla heterogénea. Entre estos dos extremos hay un estado intermedio que se llama suspensión coloidal, o simplemente coloide. Un ***coloide*** es una *dispersión de partículas de una sustancia (la fase dispersa) entre un medio dispersor, formado por otra sustancia*. Las partículas coloidales son mucho más grandes que las moléculas de los solutos comunes;

QUÍMICA en acción

(*continuación*)

Ósmosis inversa. Al aplicar suficiente presión del lado de la disolución se puede hacer que el agua pura fluya de derecha a izquierda. La membrana semipermeable permite el paso de las moléculas de agua, pero no de los iones disueltos.

bergs desde el Ártico hacia la costa oeste. La principal desventaja del congelamiento se relaciona con el lento crecimiento de los cristales de hielo y con su lavado para eliminar los depósitos salinos de los cristales.

Ósmosis inversa

Tanto la destilación como la congelación implican cambios de fases que requieren energía considerable. Por otro lado, la desalinización mediante ósmosis inversa no implica un cambio de fases y es económicamente más conveniente. La *ósmosis inversa* utiliza presión alta para forzar el paso del agua de una disolución más concentrada a una menos concentrada a través de una membrana semipermeable. La presión osmótica del agua de mar es aproximadamente de 30 atm, ésta es la presión que debe aplicarse a la disolución salina con el fin de detener el flujo de agua de izquierda a derecha. Si la presión en la disolución salina se incrementa más allá de 30 atm, el flujo osmótico se invierte, y lo que sucede es que el agua de la disolución pasa a través de la membrana al compartimiento izquierdo. La desalinización mediante ósmosis inversa se considera más económica que la destilación y evita las dificultades técnicas asociadas al congelamiento. La principal desventaja de este método es el desarrollo de una membrana que sea permeable al agua pero no a otras sustancias disueltas y que pueda utilizarse a gran escala durante periodos prolongados en condiciones de alta presión. Una vez resuelto este problema y que los signos presentes sean alentadores, la ósmosis inversa se podrá convertir en una técnica de desalinización importante.

Un pequeño aparato de ósmosis inversa permite a una persona obtener agua potable a partir del agua de mar.

miden entre 1×10^3 pm a 1×10^6 pm. Una suspensión coloidal también carece de la homogeneidad de una disolución común. La fase dispersa y el medio dispersor pueden ser gases, líquidos, sólidos o una combinación de diferentes fases, como se muestra en la tabla 12.4.

Algunos coloides son muy conocidos. Un *aerosol* consiste en pequeñas gotas de un líquido o partículas de un sólido dispersas en un gas. Como ejemplos están la niebla y el humo. La mayonesa, que se hace incorporando pequeñas gotas de aceite en agua, es un ejemplo de una *emulsión*, que consiste en gotas de un líquido dispersas en otro líquido. La leche de magnesia es un ejemplo de *sol*, una suspensión de partículas sólidas en un líquido.

TABLA 12.4 Tipos de coloides

Medio de dispersión	Fase dispersa	Nombre	Ejemplo
Gas	Líquido	Aerosol	Niebla, bruma
Gas	Sólido	Aerosol	Humo
Líquido	Gas	Espuma	Crema batida
Líquido	Líquido	Emulsión	Mayonesa
Líquido	Sólido	Sol	Leche de magnesia
Sólido	Gas	Espuma	Plástico, espuma
Sólido	Líquido	Gel	Gelatina, mantequilla
Sólido	Sólido	Sol sólida	Ciertas aleaciones (acero), ópalo

Figura 12.15 Tres rayos de luz blanca que atraviesan un coloide de partículas de azufre en agua cambian a naranja, rosado y verde azulado. Los colores que se producen dependen del tamaño de las partículas y también de la posición del observador. Cuanto menor el tamaño de las partículas dispersas, menor será la longitud de onda (y más azul).

Una forma de distinguir una disolución de un coloide es mediante el *efecto Tyndall*.[4] Cuando un rayo de luz pasa a través de un coloide, es dispersado por el medio (figura 12.15). Dicha dispersión no se observa con las disoluciones comunes porque las moléculas del soluto son demasiado pequeñas para interactuar con la luz visible. Otra demostración del efecto Tyndall es la dispersión de la luz del Sol causada por el polvo o el humo en el ambiente (figura 12.16).

Coloides hidrofílicos y coloides hidrofóbicos

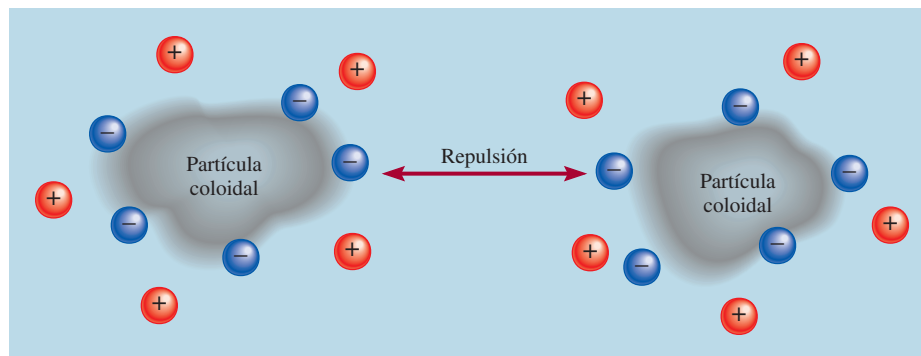
Entre los coloides más importantes se encuentran aquellos en los que el medio dispersor es el agua. Dichos coloides se dividen en dos categorías: ***hidrofílicos***, o *con atracción por el agua*, e ***hidrofóbicos***, o *que sienten repulsión por el agua*. Los coloides hidrofílicos son disoluciones que contienen moléculas muy grandes, como proteínas. En la fase acuosa, una proteína como la hemoglobina se pliega de tal forma que las partes hidrofílicas de la molécula, las partes capaces de formar interacciones favorables con las moléculas de agua a través de fuerzas ion-dipolo o mediante formación de puentes de hidrógeno, se encuentran en la parte externa (figura 12.17).

Figura 12.16 Dispersión de la luz solar por las partículas de polvo en el aire.

En general, los coloides hidrofóbicos no son estables en agua y sus partículas forman conglomerados, como gotas de aceite en agua, que se distribuyen en una película oleosa en la superficie del agua. Sin embargo, pueden estabilizarse por *adsorción* de iones en su superficie (figura 12.18). (La adsorción se refiere a la adherencia a una superficie. Es diferente a la absorción, ya que esta última significa el paso al interior del medio.) Estos iones adsorbidos

[4] John Tyndall (1820-1893). Físico irlandés. Tyndall realizó un importante trabajo en el campo del magnetismo y explicó el movimiento de los glaciares.

Figura 12.17 Los grupos hidrofílicos de la superficie de una molécula grande, como una proteína, estabilizan la molécula en el agua. Observe que todos estos grupos pueden formar puentes de hidrógeno con el agua.

Figura 12.18 Diagrama que muestra la estabilización de los coloides hidrofóbicos. Los iones negativos se adsorben en la superficie y la repulsión entre cargas iguales evita la aglutinación de las partículas.

interactúan con el agua, estabilizando así el coloide. Al mismo tiempo, la repulsión electrostática entre las partículas evita que se junten. Las partículas de tierra en ríos y arroyos son partículas hidrofóbicas que se estabilizan de esta manera. Cuando el agua dulce llega al mar, se neutralizan las cargas de las partículas por el medio rico en sales, y dichas partículas se agrupan formando el cieno que se observa en la boca del río.

Otra forma de estabilización de los coloides hidrofóbicos es por la presencia de otros grupos hidrofílicos en su superficie. Considere el estearato de sodio, una molécula de jabón que tiene una cabeza polar y un largo cuerpo de hidrocarburo, que es no polar (figura 12.19). La acción de limpieza del jabón es resultado de la naturaleza dual del cuerpo hidrofóbico y el extremo con el grupo polar. El cuerpo hidrocarbonado es altamente soluble en sustancias aceitosas, las cuales también son no polares, en tanto que el grupo iónico —COO^- permanece fuera de la superficie aceitosa. Cuando una gota de aceite es rodeada por suficientes moléculas de jabón, como se observa en la figura 12.20, el sistema completo se estabiliza en el agua porque la parte externa es altamente hidrofílica. Así es como se eliminan las sustancias grasosas por la acción del jabón.

Figura 12.19 *a*) Molécula de esterato de sodio. *b*) Representación simplificada de la molécula que muestra una cabeza hidrofílica y un cuerpo hidrofóbico.

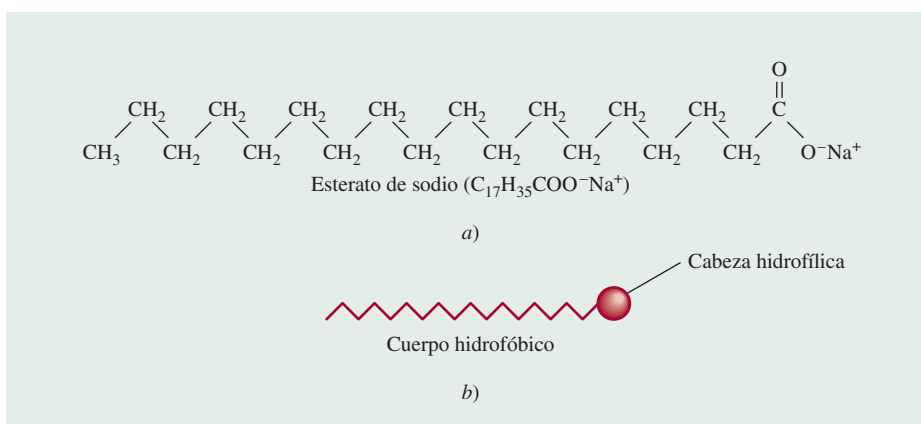
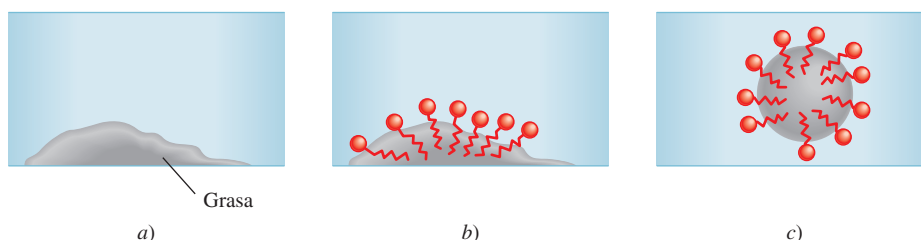



Figura 12.20 Acción limpiadora del jabón. *a*) La grasa (sustancia aceitosa) no es soluble en agua. *b*) Cuando se agrega jabón al agua, el cuerpo no polar de las moléculas del jabón se disuelve en la grasa. *c*) Finalmente, la grasa se elimina en forma de emulsión. Observe que cada gota de aceite ahora tiene una parte externa iónica que es hidrofílica.

Ecuaciones básicas

$\text{molalidad } (m) = \dfrac{\text{moles de soluto}}{\text{masa de disolvente (kg)}}$	(12.2)	Calcula la molalidad de una disolución.
$c = kP$	(12.3)	Ley de Henry para calcular la solubilidad de los gases.
$P_1 = X_1 P_1^\circ$	(12.4)	Ley de Raoult que relaciona la presión de vapor de un líquido con su presión de vapor en una disolución.
$\Delta P = X_2 P_1^\circ$	(12.5)	Descenso de la presión de vapor en términos de la concentración de la disolución.
$\Delta T_b = K_b m$	(12.6)	Elevación del punto de ebullición.
$\Delta T_f = K_f m$	(12.7)	Disminución del punto de congelación.
$\pi = MRT$	(12.8)	Presión osmótica de una disolución.
$i = \dfrac{\text{número real de partículas en disolución después de la disociación}}{\text{número de unidades de fórmula inicialmente disueltas en la disolución}}$	(12.9)	Calcula el factor de van't Hoff para una disolución de electrólitos.

Resumen de conceptos

1. Las disoluciones son mezclas homogéneas de dos o más sustancias, que pueden ser sólidas, líquidas o gaseosas.
2. La facilidad de disolución de un soluto en un disolvente depende de las fuerzas intermoleculares. La energía y el desorden que resulta cuando se mezclan las moléculas del soluto y el disolvente para formar una disolución son las fuerzas que impulsan el proceso de disolución.
3. La concentración de una disolución se puede expresar en porcentaje en masa, fracción molar, molaridad y molalidad. La elección de las unidades dependerá de las circunstancias.
4. En general, el aumento de temperatura incrementa la solubilidad de sustancias sólidas y líquidas y disminuye la solubilidad de los gases en agua.
5. De acuerdo con la ley de Henry, la solubilidad de un gas en un líquido es directamente proporcional a la presión parcial del gas sobre la disolución.
6. La ley de Raoult establece que la presión parcial de una sustancia A sobre una disolución es igual a la fracción molar de A (X_A) multiplicada por la presión parcial de A pura (P_A°). Una disolución ideal obedece la ley de Raoult en cualquier intervalo de concentraciones. En la práctica, muy pocas disoluciones tienen un comportamiento ideal.
7. La disminución de la presión de vapor, la elevación del punto de ebullición, la disminución del punto de congelación y la presión osmótica son propiedades coligativas de las disoluciones, es decir, dependen sólo del número de partículas de soluto que están presentes y no de su naturaleza.
8. En las disoluciones de electrólitos, las interacciones entre los iones conducen a la formación de pares iónicos. El factor de van't Hoff proporciona una medida del grado de disociación de los electrólitos en disolución.
9. Un coloide es una dispersión de partículas (alrededor de 1×10^3 pm a 1×10^6 pm) de una sustancia en otra. Un coloide se diferencia de una disolución por el efecto Tyndall, que es la dispersión de la luz visible por las partículas coloidales. Los coloides en agua se clasifican como coloides hidrofílicos y coloides hidrofóbicos.

Términos básicos

Preguntas y problemas

Tipos de disoluciones

Preguntas de repaso

12.1 Distinga entre una disolución no saturada, una disolución saturada y una disolución sobresaturada.

12.2 ¿A partir de qué tipo de disolución, de las mencionadas en la pregunta 12.1, puede ocurrir cristalización o precipitación? ¿Cuál es la diferencia entre un cristal y un precipitado?

Enfoque molecular del proceso de disolución

Preguntas de repaso

12.3 Describa brevemente el proceso de disolución a nivel molecular. Utilice como ejemplo la disolución de un sólido en un líquido.

12.4 A partir de las fuerzas intermoleculares, explique el significado de "lo semejante disuelve a lo semejante".

12.5 ¿Qué es la solvatación? ¿Cuáles son los factores que influyen en el grado de solvatación? Proporcione dos ejemplos de solvatación; incluya uno relacionado con la interacción ion-dipolo, y otro en el que intervengan fuerzas de dispersión.

12.6 Según se sabe, algunos procesos de disolución son endotérmicos y otros son exotérmicos. Proponga una interpretación molecular de esta diferencia.

12.7 Explique por qué el proceso de disolución invariablemente conduce a un aumento en el desorden.

12.8 Describa los factores que afectan la solubilidad de un sólido en un líquido. ¿Qué significa decir que dos líquidos son miscibles?

Problemas

12.9 ¿Por qué el naftaleno ($C_{10}H_8$) es más soluble en benceno que el CsF?

12.10 Explique por qué el etanol (C_2H_5OH) no es soluble en ciclohexano (C_6H_{12}).

12.11 Acomode los siguientes compuestos en orden creciente de solubilidad en agua: O_2, LiCl, Br_2, metanol (CH_3OH).

12.12 Explique las variaciones de la solubilidad en agua de los alcoholes que se presentan a continuación:

Compuesto	Solubilidad en agua (g/100 g) a 20°C
CH_3OH	∞
CH_3CH_2OH	∞
$CH_3CH_2CH_2OH$	∞
$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	9
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$	2.7

(Nota: ∞ significa que el alcohol y el agua son completamente miscibles en todas las proporciones).

Unidades de concentración

Preguntas de repaso

12.13 Defina los siguientes términos de concentración y especifique sus unidades: porcentaje en masa, fracción molar, molaridad, molalidad. Compare sus ventajas y sus desventajas.

12.14 Describa brevemente los pasos que se requieren para la conversión entre molaridad, molalidad y porcentaje en masa.

Problemas

12.15 Calcule el porcentaje en masa de soluto en cada una de las siguientes disoluciones acuosas: *a*) 5.50 g de NaBr en 78.2 g de disolución, *b*) 31.0 g de KCl en 152 g de agua, *c*) 4.5 g de tolueno en 29 g de benceno.

12.16 Calcule la cantidad de agua (en gramos) que se debe agregar a: *a*) 5.00 g de urea $(NH_2)_2CO$ para preparar una disolución a 16.2% en masa y *b*) 26.2 g de $MgCl_2$ para preparar una disolución a 1.5% en masa.

12.17 Calcule la molalidad de cada una de las siguientes disoluciones: *a*) 14.3 g de sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) en 676 g de agua, *b*) 7.20 moles de etilenglicol ($C_2H_6O_2$) en 3 546 g de agua.

12.18 Calcule la molalidad de cada una de las siguientes disoluciones acuosas: *a*) disolución de NaCl 2.50 *M* (densidad de la disolución = 1.08 g/mL), *b*) disolución de KBr a 48.2% en masa.

12.19 Calcule la molalidad de cada una de las siguientes disoluciones acuosas: *a*) disolución de azúcar ($C_{12}H_{22}O_{11}$) 1.22 *M* (densidad de la disolución = 1.12 g/mL), *b*) disolución de NaOH 0.87 *M* (densidad de la disolución = 1.04 g/mL), *c*) disolución de $NaHCO_3$ 5.24 *M* (densidad de la disolución = 1.19 g/mL).

12.20 Para disoluciones diluidas, en las que la densidad de la disolución es aproximadamente igual a la del disolvente puro, la molaridad de la disolución es igual a su molalidad. Demuestre que este enunciado es válido para una disolución acuosa de urea, $(NH_2)_2CO$, 0.010 *M*.

12.21 El contenido de alcohol de un licor se expresa en términos de la "prueba", que se define como el doble del porcentaje en volumen de etanol (C_2H_5OH) presente. Calcule el número de gramos de alcohol presente en 1.00 L de ginebra "prueba 75". La densidad del etanol es de 0.798 g/mL.

12.22 El ácido sulfúrico concentrado que se utiliza en el laboratorio es H_2SO_4 a 98.0% en masa. Calcule la molalidad y la molaridad de la disolución ácida. La densidad de la disolución es de 1.83 g/mL.

12.23 Calcule la molaridad y la molalidad de una disolución de NH_3 preparada con 30.0 g de NH_3 en 70.0 g de agua. La densidad de la disolución es de 0.982 g/mL.

12.24 La densidad de una disolución acuosa que contiene 10.0% en masa de etanol (C_2H_5OH) es de 0.984 g/mL. *a*) Calcule la molalidad de esta disolución. *b*) Calcule su molaridad. *c*) ¿Qué volumen de la disolución contendrá 0.125 moles de etanol?

Efecto de la temperatura en la solubilidad

Preguntas de repaso

12.25 ¿Cómo cambia la solubilidad de la mayoría de los compuestos iónicos en agua con la temperatura? ¿Con la presión?

12.26 Describa el proceso de cristalización fraccionada y su aplicación.

Problemas

12.27 Una muestra de 3.20 g de una sal se disuelve en 9.10 g de agua para formar una disolución saturada a 25°C. ¿Cuál es la solubilidad (en g de sal/100 g de H_2O) de la sal?

12.28 La solubilidad del KNO_3 es de 155 g por 100 g de agua a 75°C, y de 38.0 g a 25°C. ¿Cuál es la masa (en gramos) de KNO_3 que cristalizará al enfriar exactamente 100 g de esta disolución saturada de 75°C a 25°C?

12.29 Una muestra de 50 g de $KClO_3$ impuro (solubilidad = 7.1 g por 100 g de H_2O a 20°C) está contaminada con 10% de KCl (solubilidad = 25.5 g por 100 g de H_2O a 20°C). Calcule la cantidad mínima de agua a 20°C necesaria para disolver todo el KCl de la muestra. ¿Qué cantidad de $KClO_3$ quedará después de este tratamiento? (Suponga que las solubilidades no cambian por la presencia de otro compuesto.)

Solubilidad de gases

Preguntas de repaso

12.30 Analice los factores que influyen en la solubilidad de un gas en un líquido.

12.31 ¿Qué es la contaminación térmica? ¿Por qué representa un peligro para la vida acuática?

12.32 ¿Cuál es la ley de Henry? Defina cada término de la ecuación y especifique sus unidades. ¿Cómo se explicaría la ley en términos de la teoría cinética molecular de los gases? Proporcione dos excepciones a la ley de Henry.

12.33 Un estudiante observa dos recipientes con agua. Uno de los recipientes se calienta a 30°C y el otro a 100°C. En cada caso, se forman burbujas en el agua. ¿Tienen el mismo origen estas burbujas? Justifique su respuesta.

12.34 Un hombre compró un pez dorado en una tienda de mascotas. Cuando regresó a casa, puso el pez dorado en una pecera con agua recién hervida, que fue enfriada rápidamente. Pocos minutos después encontró muerto al pez. Explique qué le sucedió al pez.

Problemas

12.35 Un recipiente con agua se satura inicialmente con aire disuelto. Explique lo que ocurre cuando se burbujea He gaseoso a 1 atm en la disolución durante mucho tiempo.

12.36 Un minero que trabajaba a 260 m por debajo del nivel del mar destapó una bebida carbonatada durante su almuerzo. Para su sorpresa, la bebida sabía bastante insípida. Un poco después, el minero tomó un elevador hacia la superficie. Durante el ascenso no pudo dejar de eructar. ¿Por qué?

12.37 La solubilidad del CO_2 en agua a 25°C y 1 atm es de 0.034 mol/L. ¿Cuál será su solubilidad en condiciones atmosféricas? (La presión parcial del CO_2 en el aire es de 0.0003 atm.) Suponga que el CO_2 obedece la ley de Henry.

12.38 La solubilidad del N_2 en la sangre a 37°C y a una presión parcial de 0.80 atm es de 5.6×10^{-4} mol/L. Un buzo marino respira aire comprimido con una presión parcial de N_2 igual a 4.0 atm. Suponga que el volumen total de sangre en el cuerpo es de 5.0 L. Calcule la cantidad de N_2 gaseoso desprendido (en litros, a 37°C y 1 atm) cuando el buzo regresa a la superficie del agua, en donde la presión parcial del N_2 es de 0.80 atm.

Propiedades coligativas de las disoluciones de no electrólitos

Preguntas de repaso

12.39 ¿Qué son las propiedades coligativas? ¿Cuál es el significado de la palabra "coligativa" en este contexto?

12.40 Escriba la ecuación que representa la ley de Raoult y explíquela con palabras.

12.41 Utilice una disolución de benceno en tolueno para explicar el significado de una disolución ideal.

12.42 Escriba las ecuaciones que relacionan el aumento del punto de ebullición y la disminución del punto de congelación con la concentración de la disolución. Defina todos los términos y especifique sus unidades.

12.43 ¿Cómo se relaciona la disminución de la presión de vapor con el aumento del punto de ebullición de una disolución?

12.44 Utilice un diagrama de fases para mostrar la diferencia en los puntos de congelación y de ebullición entre una disolución acuosa de urea y el agua pura.

12.45 ¿Qué es la ósmosis? ¿Qué es una membrana semipermeable?

12.46 Escriba la ecuación que relaciona la presión osmótica con la concentración de una disolución. Defina todos los términos y especifique sus unidades.

12.47 Explique por qué se utiliza la molalidad para los cálculos de aumento del punto de ebullición y disminución del punto de congelación, y por qué la molaridad se utiliza para los cálculos de presión osmótica.

12.48 Describa cómo se utilizarían las mediciones de la disminución del punto de congelación y de presión osmótica para determinar la masa molar de un compuesto. ¿Por qué no se utilizan para este propósito el aumento del punto de ebullición y la disminución de la presión de vapor?

Problemas

12.49 Se prepara una disolución disolviendo 396 g de sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) en 624 g de agua. ¿Cuál es la presión de vapor de esta disolución a 30°C? (La presión de vapor del agua es de 31.8 mmHg a 30°C.)

12.50 ¿Cuántos gramos de sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) se deben agregar a 552 g de agua para obtener una disolución cuya presión de vapor sea 2.0 mmHg menor que la del agua pura a 20°C? (La presión de vapor del agua a 20°C es de 17.5 mmHg.)

12.51 La presión de vapor del benceno es de 100.0 mmHg a 26.1°C. Calcule la presión de vapor de una disolución que contiene 24.6 g de alcanfor ($C_{10}H_{16}O$) disueltos en 98.5 g de benceno. (El alcanfor es un sólido poco volátil.)

12.52 Las presiones de vapor del etanol (C_2H_5OH) y del 1-propanol (C_3H_7OH) a 35°C son de 100 mmHg y 37.6 mmHg, respectivamente. Suponga un comportamiento ideal y calcule las presiones parciales de etanol y 1-propanol a 35°C, sobre una disolución de etanol en 1-propanol, en la que la fracción molar del etanol es de 0.300.

12.53 La presión de vapor del etanol (C_2H_5OH) a 20°C es de 44 mmHg, y la presión de vapor del metanol (CH_3OH) a la misma temperatura es de 94 mmHg. Se prepara una mezcla de 30.0 g de metanol y 45.0 g de etanol (se supone un comportamiento ideal). *a*) Calcule la presión de vapor del metanol y del etanol en esta disolución a 20°C. *b*) Calcule la fracción molar del metanol y del etanol en el vapor de la disolución a 20°C. *c*) Sugiera un método para separar los dos componentes de la disolución.

12.54 ¿Cuántos gramos de urea [$(NH_2)_2CO$] se deben agregar a 450 g de agua para obtener una disolución con una presión de vapor 2.50 mmHg menor que la del agua pura, a 30°C? (La presión de vapor del agua a 30°C es de 31.8 mmHg).

12.55 ¿Cuáles son el punto de ebullición y el punto de congelación de una disolución de naftaleno 2.47 *m* en benceno? (El punto de ebullición y el punto de congelación del benceno son 80.1°C y 5.5°C, respectivamente.)

12.56 Una disolución acuosa contiene el aminoácido glicina (NH_2CH_2COOH). Suponiendo que el ácido no se ioniza en el agua, calcule la molalidad de la disolución si se congela a –1.1°C.

12.57 Las feromonas son compuestos que secretan las hembras de muchas especies de insectos para atraer a los machos. Uno de estos compuestos contiene 80.78% de C, 13.56% de H y 5.66% de O. Una disolución de 1.00 g de esta feromona en 8.50 g de benceno se congela a 3.37°C. ¿Cuál es la fórmula molecular y la masa molar del compuesto? (El punto de congelación normal del benceno puro es 5.50°C).

12.58 El análisis elemental de un sólido orgánico extraído de la goma arábiga (una sustancia chiclosa que se utiliza en pegamentos, tintas y productos farmacéuticos) mostró que contenía 40.0% de C, 6.7% de H y 53.3% de O. Una disolución de 0.650 g del sólido en 27.8 g del disolvente bifenilo tuvo una disminución del punto de congelación de 1.56°C. Calcule la masa molar y la fórmula molecular del sólido. (K_f para el bifenilo es de 8.00°C/*m*.)

12.59 ¿Cuántos litros del anticongelante etilenglicol [$CH_2(OH)CH_2(OH)$] se deben agregar al radiador de un automóvil que contiene 6.50 L de agua, si la temperatura invernal más baja en la región es de –20°C? Calcule el punto de ebullición de esta mezcla agua-etilenglicol. (La densidad del etilenglicol es de 1.11 g/mL.)

12.60 Se prepara una disolución condensando 4.00 L de un gas, medido a 27°C y 748 mmHg de presión, en 58.0 g de benceno. Calcule el punto de congelación de esta disolución.

12.61 La masa molar del ácido benzoico (C_6H_5COOH), determinada midiendo la disminución del punto de congelación del benceno, es el doble de la que se espera para la fórmula molecular $C_7H_6O_2$. Sugiera una explicación para esta aparente anomalía.

12.62 Una disolución de 2.50 g de un compuesto, cuya fórmula empírica es C_6H_5P, en 25.0 g de benceno se congela a 4.3°C. Calcule la masa molar del soluto y su fórmula molecular.

12.63 ¿Cuál es la presión osmótica (en atm) de una disolución acuosa de urea [$(NH_2)_2CO$] 1.36 *M* a 22.0°C?

12.64 Una disolución que contiene 0.8330 g de un polímero de estructura desconocida en 170.0 mL de un disolvente orgánico mostró una presión osmótica de 5.20 mmHg a 25°C. Determine la masa molar del polímero.

12.65 Se disuelve en agua una muestra de 7.480 g de un compuesto orgánico para obtener 300.0 mL de disolución. La disolución tiene una presión osmótica de 1.43 atm a 27°C. El análisis de este compuesto muestra que contiene 41.8% de C, 4.7% de H, 37.3% de O y 16.3% de N. Calcule la fórmula molecular del compuesto.

12.66 Una disolución de 6.85 g de un carbohidrato en 100.0 g de agua tiene una densidad de 1.024 g/mL y una presión osmótica de 4.61 atm a 20.0°C. Calcule la masa molar del carbohidrato.

Propiedades coligativas de disoluciones de electrólitos

Preguntas de repaso

12.67 ¿Qué son los pares iónicos? ¿Qué efecto tiene la formación de pares iónicos en las propiedades coligativas de una disolución? ¿Cómo se relaciona la facilidad de formación de pares iónicos con: *a*) las cargas de los iones, *b*) el tamaño de los iones, *c*) la naturaleza del disolvente (polar contra no polar), *d*) la concentración?

12.68 ¿Qué es el factor de van't Hoff? ¿Qué información proporciona?

Problemas

12.69 ¿Cuál de las siguientes disoluciones acuosas tiene: *a*) mayor punto de ebullición, *b*) mayor punto de congelación y *c*) menor presión de vapor: $CaCl_2$ 0.35 *m* o urea 0.90 *m*? Justifique su respuesta. Suponga disociación completa.

12.70 Considere dos disoluciones acuosas, una de sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) y otra de ácido nítrico (HNO_3). Ambas disoluciones se congelan a –1.5°C. ¿Qué otras propiedades tienen en común estas disoluciones?

12.71 Acomode las siguientes disoluciones en orden decreciente de punto de congelación: Na_3PO_4 0.10 *m*; NaCl 0.35 *m*; $MgCl_2$ 0.20 *m*; $C_6H_{12}O_6$ 0.15 *m*; CH_3COOH 0.15 *m*.

12.72 Acomode las siguientes disoluciones acuosas en orden decreciente de punto de congelación y explique el razonamiento seguido: HCl 0.50 *m*, glucosa 0.50 *m*, ácido acético 0.50 *m*.

12.73 ¿Cuáles son los puntos normales de congelación y de ebullición de las siguientes disoluciones? *a*) 21.2 g de NaCl en 135 mL de agua, *b*) 15.4 g de urea en 66.7 mL de agua.

12.74 La presión de vapor del agua pura a 25°C es de 23.76 mmHg y la del agua de mar es de 22.98 mmHg. Suponiendo que el agua de mar sólo contiene NaCl, calcule su concentración molal.

12.75 Tanto el NaCl como el $CaCl_2$ se utilizan para derretir el hielo de las carreteras y banquetas durante el invierno. ¿Qué ventajas tienen estas sustancias sobre la sacarosa o la urea en la disminución del punto de congelación del agua?

12.76 Una disolución de NaCl a 0.86% en masa se denomina "suero fisiológico" porque su presión osmótica es igual a la de la disolución de las células sanguíneas. Calcule la presión osmótica de esta disolución a la temperatura normal del cuerpo (37°C). Observe que la densidad de la disolución salina es de 1.005 g/mL.

12.77 Las presiones osmóticas de las disoluciones de $CaCl_2$ y de urea 0.010 *M*, a 25°C son de 0.605 atm y 0.245 atm, respectivamente. Calcule el factor de van't Hoff para la disolución de $CaCl_2$.

12.78 Calcule la presión osmótica de una disolución de $MgSO_4$ 0.0500 *M* a 25°C. (*Sugerencia:* Vea la tabla 12.3.)

Coloides

Preguntas de repaso

12.79 ¿Qué son los coloides? Consulte la tabla 12.4. ¿Por qué no hay coloides en los que tanto la fase dispersa como el medio dispersor sean gases?

12.80 Describa cómo se estabilizan en agua los coloides hidrofílicos y los hidrofóbicos.

Problemas adicionales

12.81 La lisozima es una enzima que rompe la pared de las células bacterianas. Una muestra de lisozima extraída de la clara de huevo tiene una masa molar de 13 930 g. Se disuelve una muestra de 0.100 g de esta enzima en 150 g de agua a 25°C. Calcule la disminución de la presión de vapor, la disminución del punto de congelación, el aumento del punto de ebullición y la presión osmótica de esta disolución. (La presión de vapor del agua a 25°C es de 23.76 mmHg.)

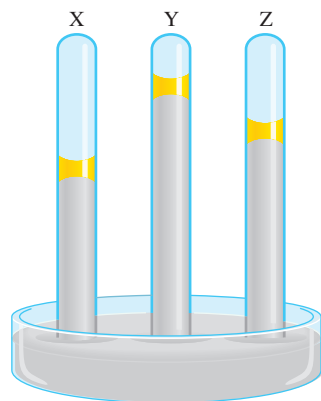
12.82 Las presiones osmóticas de las disoluciones A y B son de 2.4 atm y 4.6 atm, respectivamente, a cierta temperatura. ¿Cuál es la presión osmótica de una disolución preparada mezclando volúmenes iguales de A y B a la misma temperatura?

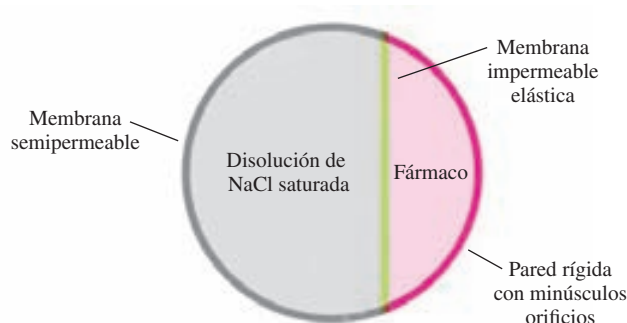
12.83 Un pepino colocado en salmuera (agua salada) concentrada, se arruga, convirtiéndose en encurtido. Explique este hecho.

12.84 Dos líquidos A y B tienen presiones de vapor de 76 mmHg y 132 mmHg, respectivamente, a 25°C. ¿Cuál es la presión de vapor total de la disolución ideal formada por: *a*) 1.00 mol de A y 1.00 mol de B y *b*) 2.00 moles de A y 5.00 moles de B?

12.85 Calcule el factor de van't Hoff del Na_3PO_4 en una disolución 0.40 *m* cuyo punto de congelación es de –2.6°C.

12.86 Una muestra de 262 mL de una disolución que contiene 1.22 g de un azúcar tiene una presión osmótica de 30.3 mmHg a 35°C. ¿Cuál es la masa molar del azúcar?

12.87 Considere los tres manómetros de mercurio que se muestran en el siguiente diagrama. Uno de ellos tiene 1 mL de agua colocado en la parte superior del mercurio, otro tiene 1 mL de una disolución de urea 1 *m* sobre el mercurio y el tercero tiene 1 mL de una disolución de NaCl 1 *m* en la parte superior del mercurio. ¿Cuál de estas disoluciones está en el tubo marcado como X, cuál en el tubo Y y cuál en el tubo Z?

12.88 Una química forense recibe para análisis un polvo blanco. Disuelve 0.50 g de la sustancia en 8.0 g de benceno. La disolución se congela a 3.9°C. ¿Puede concluir la química si el compuesto es cocaína ($C_{17}H_{21}NO_4$)? ¿Qué suposiciones se hacen durante el análisis?

12.89 Los medicamentos de "liberación prolongada" tienen la ventaja de liberar el fármaco en el organismo a una velocidad constante, de forma que la concentración del fármaco en ningún momento es muy elevada, como para producir efectos secundarios perjudiciales, ni demasiado baja como para no ser eficaz. A continuación se muestra un diagrama esquemático de una píldora que funciona de esta forma. Proponga una explicación de su funcionamiento.

12.90 Una disolución de 1.00 g de cloruro de aluminio anhidro, $AlCl_3$, en 50.0 g de agua se congela a –1.11°C. ¿La masa molar determinada a partir del punto de congelación concuerda con la masa calculada a partir de la fórmula? ¿Por qué?

12.91 Explique por qué la ósmosis inversa (teóricamente) es mejor método de desalinización que la destilación o la congelación. ¿Cuál es la presión mínima que debe aplicarse al agua de mar a 25°C para llevar a cabo la ósmosis inversa? (Considere el agua de mar como una disolución de NaCl 0.70 *M*.)

12.92 ¿Qué masas de cloruro de sodio, cloruro de magnesio, sulfato de sodio, cloruro de calcio, cloruro de potasio y bicarbonato de sodio se necesitan para producir 1 L de agua de mar artificial para un acuario? Las concentraciones que se requieren son: $[Na^+] = 2.56\ M$, $[K^+] = 0.0090\ M$, $[Mg^{2+}] = 0.054\ M$, $[Ca^{2+}] = 0.010\ M$, $[HCO_3^-] = 0.0020\ M$, $[Cl^-] = 2.60\ M$, $[SO_4^{2-}] = 0.051\ M$.

12.93 Se ha aislado una proteína en forma de sal, cuya fórmula es $Na_{20}P$ (esta notación significa que hay 20 iones Na^+ asociados a una proteína cargada negativamente P^{20-}). La presión osmótica de 10.0 mL de una disolución que contiene 0.225 g de la proteína es de 0.257 atm a 25.0°C. *a*) A partir de estos datos, calcule la masa molar de la proteína. *b*) Calcule la masa molar real de la proteína.

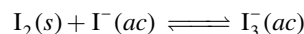
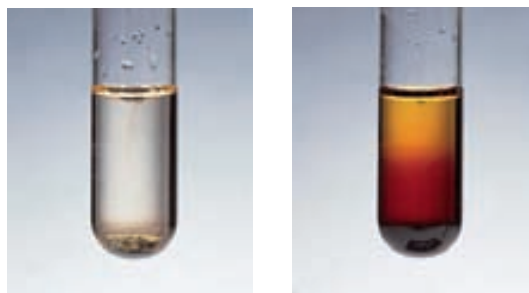
12.94 Se utilizó un compuesto orgánico no volátil Z para preparar dos disoluciones. La disolución A contiene 5.00 g de Z disueltos en 100 g de agua y la disolución B contiene 2.31 g de Z disueltos en 100 g de benceno. La disolución A tiene una presión de vapor de 754.5 mmHg en el punto de ebullición normal del agua y la disolución B tiene la misma presión de vapor en el punto de ebullición normal del benceno. Calcule la masa molar de Z en las disoluciones A y B y explique la diferencia.

12.95 El peróxido de hidrógeno con una concentración de 3.0% (3.0 g de H_2O_2 en 100 mL de disolución) se vende en las farmacias para utilizarse como antiséptico. Para 10.0 mL de una disolución de H_2O_2 a 3.0%, calcule: *a*) la cantidad de oxígeno gaseoso producido (en litros) a TPE cuando todo el compuesto se descompone y *b*) la relación entre el volumen de O_2 recolectado y el volumen inicial de la disolución de H_2O_2.

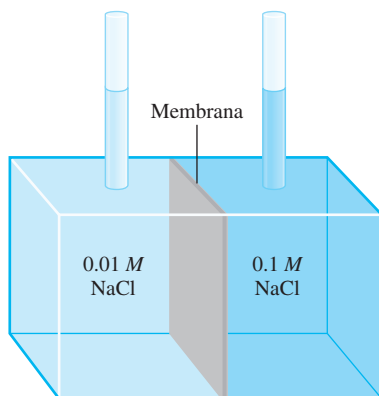
12.96 Indique cuál de los alcoholes del problema 12.12 sería el mejor disolvente para cada una de las siguientes sustancias y explique por qué: *a*) I_2, b) KBr, *c*) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$.

12.97 Antes de que sea sellada la botella de una bebida carbonatada se somete a presión con una mezcla de aire y dióxido de carbono. *a*) Explique la efervescencia que ocurre cuando se quita el tapón de la botella. *b*) ¿Qué causa la formación de una nubosidad cerca de la boca de la botella justo en el momento de destaparla?

12.98 El yodo (I_2) es sólo parcialmente soluble en agua (fotografía de la izquierda). Con la adición de iones yoduro (por ejemplo, con KI), el yodo se convierte en el ion triyoduro que rápidamente se disuelve (fotografía de la derecha):

$$I_2(s) + I^-(ac) \rightleftharpoons I_3^-(ac)$$

Describa el cambio en la solubilidad del I_2, en términos del cambio de las fuerzas intermoleculares.

12.99 En una campana sellada, a temperatura ambiente, se colocan dos recipientes, uno que contiene 50 mL de una

disolución acuosa de glucosa 1.0 *M*, y el otro, 50 mL de una disolución acuosa de glucosa 2.0 *M*. ¿Cuáles serán los volúmenes de los dos recipientes cuando se alcance el equilibrio?

12.100 En el aparato que se muestra a continuación, ¿qué ocurrirá si la membrana es: *a*) permeable tanto al agua como a los iones Na^+ y Cl^- *b*) permeable al agua y a los iones Na^+ pero no a los iones Cl^-, *c*) permeable al agua pero no a los iones Na^+ ni Cl^-?

12.101 Explique por qué es esencial que los fluidos que se utilizan en las inyecciones intravenosas tengan aproximadamente la misma presión osmótica de la sangre.

12.102 El ácido clorhídrico concentrado comercial tiene una concentración de 37.7% en masa. ¿Cuál es su concentración molar? (La densidad de la disolución es de 1.19 g/mL.)

12.103 Explique cada uno de los siguientes enunciados: *a*) El punto de ebullición del agua de mar es mayor que el del agua pura. *b*) El dióxido de carbono sale de la disolución cuando se destapa una botella de bebida gaseosa. *c*) Para las disoluciones acuosas diluidas, la concentración molal y la concentración molar son aproximadamente iguales. *d*) En el estudio de las propiedades coligativas de una disolución (excepto la presión osmótica), es preferible expresar la concentración en unidades de molalidad en vez de molaridad. *e*) El metanol (p.e. 65°C) es útil como anticongelante, pero debe ser eliminado del radiador de los automóviles durante el verano.

12.104 Una mezcla de NaCl y sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) con una masa total de 10.2 g se disuelve en suficiente cantidad de agua para obtener 250 mL de disolución. La presión osmótica de la disolución es de 7.32 atm a 23°C. Calcule el porcentaje en masa de NaCl en la mezcla.

12.105 Una muestra de 1.32 g de una mezcla de ciclohexano (C_6H_{12}) y naftaleno ($C_{10}H_8$) se disolvió en 18.9 g de benceno (C_6H_6). El punto de congelación de la disolución es de 2.2°C. Calcule el porcentaje en masa de la mezcla. (Vea las constantes en la tabla 12.2.)

12.106 ¿Cómo se ve afectada la solubilidad de un compuesto iónico con: *a*) la energía reticular, *b*) el disolvente (polar contra no polar), *c*) la entalpía de hidratación del catión y del anión?

12.107 Una disolución contiene dos líquidos volátiles, A y B. Complete la siguiente tabla, en la cual el símbolo $\longleftrightarrow$ indica fuerzas intermoleculares de atracción.

Fuerzas de atracción	**Desviación de la ley de Raoult**	ΔH_{disol}
$A \longleftrightarrow A$, $B \longleftrightarrow B$ > $A \longleftrightarrow B$		
	Negativa	
		Cero

12.108 La concentración del ácido sulfúrico concentrado comercial es 98.0% en masa, o 18 *M*. Calcule la densidad y la molalidad de la disolución.

12.109 La concentración del ácido nítrico concentrado comercial es 70.0% en masa, o 15.9 *M*. Calcule la densidad y la molalidad de la disolución.

12.110 Una mezcla de etanol y de 1-propanol se comporta de manera ideal a 36°C y está en equilibrio con su vapor. Si la fracción molar de etanol en la disolución es de 0.62, calcule su fracción molar en la fase de vapor a esta temperatura. (Las presiones de vapor del etanol y del 1-propanol puros, a 36°C, son de 108 mmHg y 40.0 mmHg, respectivamente.)

12.111 Para las disoluciones ideales, los volúmenes son aditivos. Esto significa que si 5 mL de A y 5 mL de B forman una disolución ideal, el volumen de la misma será de 10 mL. Proporcione una interpretación molecular para esta observación. Cuando se mezclan 500 mL de etanol (C_2H_5OH) con 500 mL de agua, el volumen final es menor de 1 000 mL. ¿Por qué?

12.112 El amoniaco (NH_3) es muy soluble en agua, pero el tricloruro de nitrógeno (NCl_3) no lo es. Explique por qué.

12.113 Algunas veces se utiliza sulfato de aluminio [$Al_2(SO_4)_3$] en las plantas municipales de tratamiento de aguas para eliminar algunas partículas. Explique cómo funciona este proceso.

12.114 El ácido acético es un ácido débil que en disolución se ioniza como sigue:

$$CH_3COOH(ac) \rightleftharpoons CH_3COO^-(ac) + H^+(ac)$$

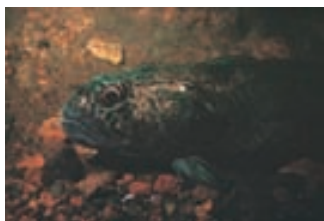
Si el punto de congelación de una disolución de CH_3COOH 0.106 *m* es de –0.203°C, calcule el porcentaje de ácido que está ionizado.

12.115 Para hacer mayonesa se tienen que incorporar pequeñas gotas de aceite en agua, en presencia de yema de huevo. ¿Cuál es la función de la yema de huevo? (*Sugerencia:* La yema de huevo contiene lecitinas, que son moléculas con un extremo polar y un largo cuerpo hidrocarbonado no polar.)

12.116 El ácido acético es una molécula polar capaz de formar puentes de hidrógeno con las moléculas de agua. Por tanto, tiene gran solubilidad en agua. El ácido acético también es soluble en benceno (C_6H_6), un disolvente no

polar que no puede formar puentes de hidrógeno. Una disolución de 3.8 g de CH_3COOH en 80 g de benceno tiene un punto de congelación de 3.5°C. Calcule la masa molar del soluto y sugiera cómo podría ser su estructura. (*Sugerencia:* Las moléculas del ácido acético pueden formar puentes de hidrógeno consigo mismas.)

12.117 Una muestra de 2.6 L de agua contiene 192 μg de plomo. ¿Esta concentración de plomo excede el límite de seguridad de 0.050 ppm de plomo por litro de agua potable? [*Sugerencia:* 1 μg = 1×10^{-6} g. Partes por millón (ppm) se define como (masa del componente/masa de la disolución) $\times 10^6$.]

12.118 Los peces del océano Antártico viven en agua a –2°C. *a*) ¿Cuál debe ser la concentración de su sangre (en molalidad) para evitar que se congele? Desde el punto de vista fisiológico, ¿es razonable esa concentración? *b*) En años recientes, los científicos han descubierto en la sangre de estos peces un tipo especial de proteína que, aun encontrándose a bajas concentraciones ($\leq$ 0.001 *m*), tiene la capacidad de evitar el congelamiento de la sangre. Sugiera un mecanismo para la acción de esta proteína.

12.119 Como sabemos, si se agita una lata de bebida gaseosa y a continuación se abre, la bebida escapa en forma violenta. Sin embargo, si después de agitar la lata se golpea suavemente varias veces con una cuchara metálica, no ocurre la "explosión". ¿Por qué?

12.120 ¿Por qué los cubos de hielo (por ejemplo los que hay en las bandejas del congelador de un refrigerador) son turbios por dentro?

12.121 En un contenedor se colocan dos matraces. El matraz A inicialmente contiene 0.15 moles de naftaleno ($C_{10}H_8$) en 100 g de benceno (C_6H_6) y el matraz B inicialmente contiene 31 g de un compuesto desconocido disuelto en 100 g de benceno. Cuando se alcanza el equilibrio, se encuentra que el matraz A ha perdido 7.0 g de benceno. Si se supone un comportamiento ideal, calcule la masa molar del compuesto desconocido. Explique cualquier suposición que realice.

12.122 A 27°C, la presión de vapor del agua pura es de 23.76 mmHg y el de una disolución de urea es de 22.98 mmHg. Calcule la molalidad de la disolución.

12.123 Un ejemplo de desviación positiva, que se muestra en la figura 12.8*a*), es una disolución de acetona (CH_3COCH_3) y disulfuro de carbono (CS_2). *a*) Dibuje las estructuras de Lewis para estas moléculas. Explique la desviación del comportamiento ideal en términos de fuerzas intermoleculares. *b*) Una disolución formada por 0.60 moles de acetona y 0.40 moles de disulfuro de carbono tiene una presión de vapor de 615 mmHg a 35.2°C. ¿Cuál sería la presión de vapor si la disolución se comportara de manera ideal? La presión de vapor de los disolventes puros a la misma temperatura son: acetona, 349 mmHg; disulfuro de carbono, 501 mmHg. *c*) Prediga el signo de ΔH_{disol}.

12.124 Los líquidos A (masa molar de 100 g/mol) y B (masa molar de 110 g/mol) forman una disolución ideal. A 55°C, A tiene una presión de vapor de 95 mmHg y B tiene una presión de vapor de 42 mmHg. Se prepara una disolución mezclando masas iguales de A y B. *a*) Calcule la fracción molar de cada componente en la disolución. *b*) Calcule las presiones parciales de A y B sobre la disolución a 55°C. *c*) Suponga que una parte del vapor descrito en *b*) se condensó hasta líquido. Calcule la fracción molar de cada componente en este líquido y la presión de vapor de cada componente sobre este líquido a 55°C.

Problemas especiales

12.125 Se cubre uno de los extremos de un tubo muy largo con una membrana semipermeable. ¿A qué profundidad (en metros) debe sumergirse el tubo en el mar para que el agua pura comience a atravesar la membrana? Suponga que el agua está a 20°C y trabájela como si fuera una disolución de NaCl 0.70 *M*. La densidad del agua de mar es de 1.03 g/cm^3 y la aceleración debida a la gravedad es de 9.81 m/s^2.

12.126 Dos matraces, 1 y 2, que contienen 50 mL de urea 0.10 *M* y 50 mL de urea 0.20 *M,* respectivamente, se colocan en un contenedor que está herméticamente sellado (vea la figura 12.12) a 298 K. Calcule la fracción molar de urea en las disoluciones en equilibrio. Suponga un comportamiento ideal.

12.127 Una mezcla de los líquidos A y B exhibe un comportamiento ideal. A 84°C, la presión total de vapor de una disolución que contiene 1.2 moles de A y 2.3 moles de B es de 331 mmHg. Debido a la adición de otro mol de B a la disolución, la presión de vapor se incrementa a 347 mmHg. Calcule las presiones de vapor de A y B puros a 84°C.

12.128 Mediante la ley de Henry y la ecuación del gas ideal demuestre que la afirmación de que el volumen de un gas que se disuelve en una cantidad dada de disolvente es *independiente* de la presión del gas. (*Sugerencia:* La ley de Henry se puede modificar como $n = kP$, donde n es el número de moles del gas disuelto en el disolvente.)

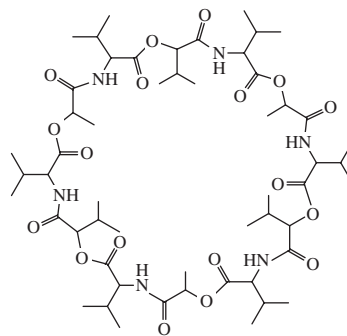
12.129 *a*) Derive la ecuación que relaciona a la molalidad (m) de una disolución con su molaridad (M)

$$m = \frac{M}{d - \dfrac{M\mathcal{M}}{1000}}$$

donde d es la densidad de la disolución (g/mL) y $\mathcal{M}$ es la masa molar del soluto (g/mol). (*Sugerencia:* Comience por expresar el disolvente en kilogramos en términos de la diferencia entre la masa de la disolución y la masa del soluto.) *b*) Muestre que, para disoluciones acuosas diluidas, m es aproximadamente igual a M.

12.130 A 298 K, la presión osmótica de una disolución de glucosa es de 10.50 atm. Calcule el punto de congelación de la disolución. La densidad de la disolución es de 1.16 g/mL.

12.131 Una estudiante realizó el siguiente procedimiento para medir la presión del dióxido de carbono en una botella de refresco. Primero, pesó la botella (853.5 g). Después, quitó cuidadosamente la tapa para dejar escapar el CO_2. Después, volvió a pesar la botella con la tapa (851.3 g). Por último, midió el volumen del refresco (452.4 mL). Dado que la constante la ley de Henry para el CO_2 en el agua a 25°C es de 3.4×10^{-2} mol/L · atm, calcule la presión de CO_2 en la botella original. ¿Por qué esta presión es tan sólo una estimación del valor real?

12.132 La valinomicina es un antibiótico que se une a los iones K^+ y los difunde a través de las membranas y al interior de las células, para contrarrestar el equilibrio iónico. A continuación se presenta el esqueleto de la estructura de la molécula en la cual, los extremos de cada línea recta corresponden a un átomo de carbono (a menos que un átomo N u O esté presente al final de la recta). Hay tantos átomos H unidos a cada átomo C como sea necesario para dar a cada átomo C un total de cuatro enlaces. Utilice las directrices de "lo semejante disuelve a lo semejante" para explicar su función. (*Sugerencia:* Los grupos —CH_3 en los dos extremos de la figura Y son no polares).

Respuestas a los ejercicios de práctica

12.1 Disulfuro de carbono. **12.2** 7.44%. **12.3** 0.638 *m*. **12.4** 8.92 *m*. **12.5** 13.8 *m*. **12.6** 2.9×10^{-4} *M*. **12.7** 37.8 mmHg; 4.4 mmHg. **12.8** T_b: 101.3°C; T_f: –4.48°C. **12.9** 21.0 atm. **12.10** 0.066 *m* y 1.3×10^2 g/mol. **12.11** 2.60×10^4 g. **12.12** 1.21.

MISTERIO DE LA *química*

El cuchillo equivocado[4]

El doctor Thomas Noguchi, un renombrado médico forense de Los Ángeles, estaba haciendo la necropsia de un joven de unos 20 años de edad que había sido asesinado con un arma blanca. Un detective de homicidios del Departamento de Policía de Los Ángeles entró en la habitación. Llevaba un maletín de color café que contenía el arma mortal. "¿Quiere revisarlo?", preguntó.

"No", dijo Noguchi. "Yo le diré exactamente cómo fue".

El doctor Noguchi no alardeaba. Quería demostrar una importante técnica forense a los médicos residentes de patología, que observaban la necropsia. El método tradicional para medir la longitud de un cuchillo consistía en introducir una disolución de sulfato de bario ($BaSO_4$) en la herida y después hacer un estudio de rayos X, pero él creía haber encontrado un mejor método.

Encendió un mechero Bunsen y fundió un poco de metal de Wood, ante la mirada del detective y de los residentes. (El metal de Wood es una aleación de bismuto, plomo, estaño y cadmio, que tiene un bajo punto de fusión, de 71°C.) A continuación seleccionó una herida del tórax de la víctima, localizada por encima del hígado e introdujo por ella el metal líquido, que se deslizó por la herida hasta llegar al hígado. Cuando se enfrió el metal, obtuvo un molde exacto de la punta del arma asesina. Agregó la medida de esta punta a la distancia desde el hígado y la superficie de la piel del tórax. Después le dijo al detective de homicidios: "Se trata de un cuchillo de cinco y media pulgadas de largo, una pulgada de ancho y un dieciseisavo de pulgada de grueso."

El detective sonrió y miró en su maletín. "Lo siento, doctor Noguchi". Sacó una navaja mucho más pequeña, de sólo 3 pulgadas de largo.

"Es el cuchillo equivocado", dijo inmediatamente Noguchi.

"Oh, ahora escuche", dijo el detective. "Encontramos el cuchillo con el que lo mataron en la misma escena del crimen".

"Usted no tiene el arma asesina", insistió el doctor Noguchi.

El detective no podía creerle. Pero dos días después, la policía encontró un cuchillo ensangrentado en un bote de basura a dos calles de la escena del crimen. El arma medía exactamente cinco y media pulgadas de largo, una pulgada de ancho y un dieciseisavo de pulgada de grosor. Y la sangre que había en la hoja coincidía con la de la víctima.

Era el arma asesina. La navaja que había descubierto la policía en la escena del crimen había sido utilizada por la víctima para defenderse. Y dos cuchillos significaban una lucha con cuchillos. ¿Era parte de un pleito entre pandillas? La policía investigó y encontró que la víctima era miembro de una pandilla que estaba en pleito con otra. Al interrogar a los miembros de la pandilla rival, finalmente identificaron al asesino.

---

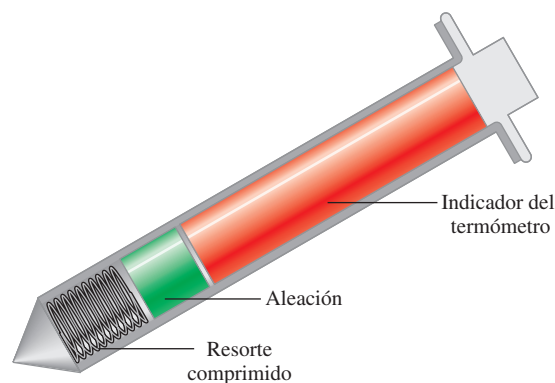
[4] Adaptado, con autorización, de Simon & Schuster de "Coroner", por Thomas T. Noguchi, M.D., Derechos reservados 1984 por Thomas Noguchi y Joseph DiMona.

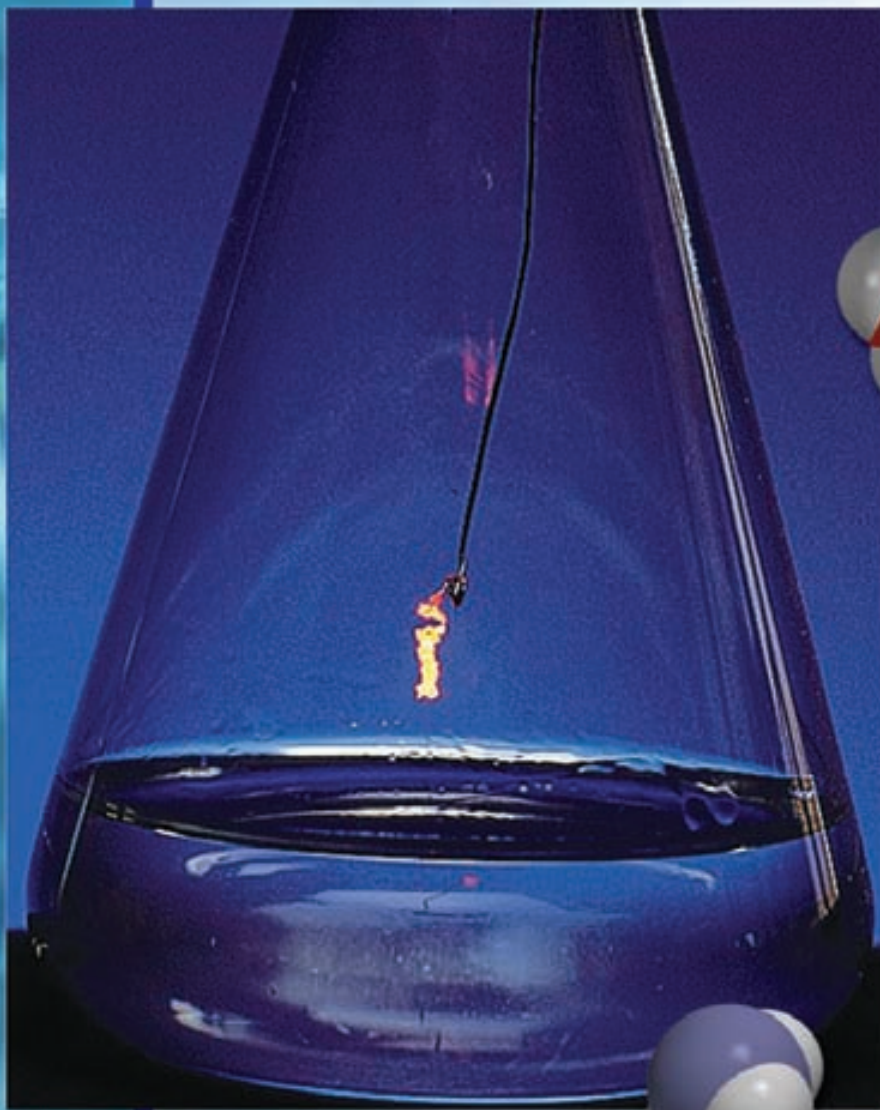
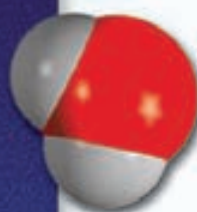
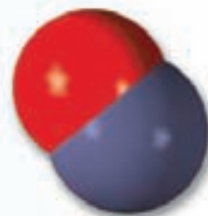
Composición del metal de Wood*

Componente	Punto de fusión (°C)
Bismuto (50%)	271
Cadmio (12.5%)	321
Plomo (25%)	328
Estaño (12.5%)	232

* Los componentes se muestran en porcentaje en masa, y el punto de fusión es el del metal puro.

Indicios químicos

1. ¿Cuál es la función de la disolución de $BaSO_4$ como método tradicional para medir las dimensiones de una herida, causada por arma blanca, en el cuerpo de la víctima? Describa una aplicación médica del $BaSO_4$.
2. Como se muestra en la tabla, el punto de fusión de cada uno de los metales puros es mucho más alto que el del metal de Wood. ¿Cómo se explica su bajo punto de fusión?
3. El metal de Wood se utiliza en los aspersores automáticos que se encuentran en los techos de los hoteles y almacenes. Explique cómo funciona el sistema de dichos aspersores.
4. El punto de fusión de una aleación puede alterarse al cambiar su composición. También se han desarrollado algunos materiales orgánicos con el mismo propósito. A continuación se muestra un diagrama simplificado del termómetro por contacto que se utiliza cuando se cocina un pavo. Describa cómo funciona este termómetro.

Termómetro por contacto utilizado para cocinar pavos.

Cinética química

Un alambre caliente de platino resplandece cuando se le sostiene sobre una disolución de amoniaco concentrado. La oxidación del amoniaco para producir óxido nítrico y agua, catalizada por el platino, es altamente exotérmica. Esta reacción es el primer paso hacia la síntesis del ácido nítrico. Los modelos muestran moléculas de amoniaco, oxígeno, óxido nítrico y agua.

13

Sumario

Avance del capítulo

- Comenzamos este capítulo con el estudio de la rapidez de una reacción expresada en términos de las concentraciones de los reactivos y productos y la forma en que la rapidez se relaciona con la estequiometría de una reacción. (13.1)
- A continuación, podremos ver cómo se define la ley de rapidez de una reacción de acuerdo con la constante de rapidez y el orden de reacción. (13.2)
- Luego analizaremos la relación entre la concentración de una reacción y el tiempo para los tres tipos de reacciones: de orden cero, de primer orden y de segundo orden. La vida media, que es el tiempo requerido para que la concentración en una reacción disminuya a la mitad de su valor inicial, es útil para distinguir entre reacciones de diferentes órdenes. (13.3)
- Podremos observar que la rapidez de una reacción usualmente se incrementa con la temperatura. La energía de activación, que es la mínima cantidad de energía requerida para iniciar una reacción química, también afecta a la rapidez. (13.4)
- Examinaremos el mecanismo de una reacción en términos de sus etapas elementales y veremos que se puede determinar la ley de rapidez a partir del paso más lento o determinante de la reacción. Conoceremos cómo verifican los químicos los mecanismos mediante experimentación. (13.5)
- Por último, estudiaremos el efecto de un catalizador en la rapidez de una reacción. Aprenderemos las características de la catálisis heterogénea, la catálisis homogénea y la catálisis enzimática. (13.6)

En los capítulos anteriores estudiamos las definiciones básicas de la química y analizamos las propiedades de los gases, líquidos, sólidos y disoluciones. Hemos descrito algunas propiedades moleculares y hemos analizado varios tipos de reacciones con cierto detalle. En este capítulo y en los siguientes estudiaremos más detalladamente las relaciones y las leyes que rigen las reacciones químicas.

¿Cómo podemos predecir si una reacción se llevará o no a cabo? Una vez que una reacción ha iniciado, ¿con cuánta rapidez se produce? ¿Cuánto avanzará la reacción antes de detenerse? Las leyes de la termodinámica (que se estudian en el capítulo 18) ayudan a contestar la primera pregunta. La cinética química, tema de este capítulo, responde la pregunta sobre la rapidez de una reacción. La última pregunta es una de las muchas que se responden mediante el estudio del equilibrio químico, que analizaremos en los capítulos 14, 15 y 16.

13.1 La rapidez de una reacción

La ***cinética química*** es *el área de la química que se ocupa del estudio de la velocidad, o rapidez, con que ocurre una reacción química.* La palabra "cinética" sugiere movimiento o cambio; en el capítulo 5 definimos la energía cinética como la energía debida al movimiento de un objeto. En este caso, cinética se refiere a la ***rapidez de reacción***, que se refiere *al cambio en la concentración de un reactivo o de un producto con respecto del tiempo (M/s).*

Hay muchas razones para estudiar la rapidez de una reacción. Para empezar, existe curiosidad intrínseca respecto de la razón por la que las reacciones ocurren a diferentes rapideces. Algunos procesos, como las etapas iniciales de la visión, la fotosíntesis y las reacciones nucleares en cadena, ocurren a una rapidez muy corta, del orden de 10^{-12} s a 10^{-6} s. Otros, como la polimerización del cemento y la conversión del grafito en diamante, necesitan millones de años para completarse. En un nivel práctico, el conocimiento de la rapidez de las reacciones es de gran utilidad para el diseño de fármacos, el control de la contaminación y el procesamiento de alimentos. Con frecuencia los químicos industriales ponen más énfasis en la aceleración de la rapidez de una reacción que en mejorar su rendimiento.

Sabemos que cualquier reacción puede representarse a partir de la ecuación general

$$\text{reactivos} \longrightarrow \text{productos}$$

Esta ecuación expresa que durante el transcurso de una reacción, los reactivos se consumen mientras se forman los productos. Como resultado, podemos seguir el progreso de una reacción al medir ya sea la disminución en la concentración de los reactivos, o el aumento en la concentración de los productos.

En la figura 13.1 se ilustra el progreso de una reacción sencilla donde las moléculas de A se convierten en moléculas de B:

$$A \longrightarrow B$$

En la figura 13.2 se muestra la disminución del número de moléculas de A y el incremento en el número de moléculas de B con respecto del tiempo. En general, es más conveniente expresar la rapidez de reacción en términos del cambio en la concentración en cuanto al tiempo. Así, para la reacción $A \longrightarrow B$, la rapidez se expresa como

$$\text{rapidez} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \quad \text{o} \quad \text{rapidez} = -\frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

Recuerde que Δ denota la diferencia entre el estado final y el inicial.

donde $\Delta[A]$ y $\Delta[B]$ son los cambios en la concentración (molaridad) en determinado periodo Δt. Debido a que la concentración de A *disminuye* durante el intervalo, $\Delta[A]$ es una cantidad negativa. La rapidez de reacción es una cantidad positiva, de modo que es necesario un signo menos en la expresión de la rapidez para que la rapidez sea positiva. Por otra parte, la rapidez

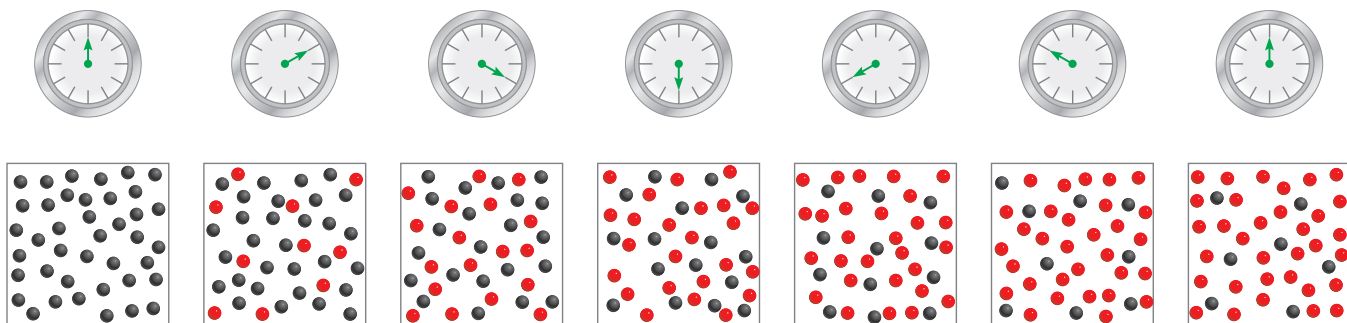



Figura 13.1 Avance de la reacción $A \longrightarrow B$ a intervalos de 10 s, durante un periodo de 60 s. Inicialmente sólo están presentes las moléculas de A (esferas grises). Al avanzar el tiempo, se forman las moléculas de B (esferas rojas).

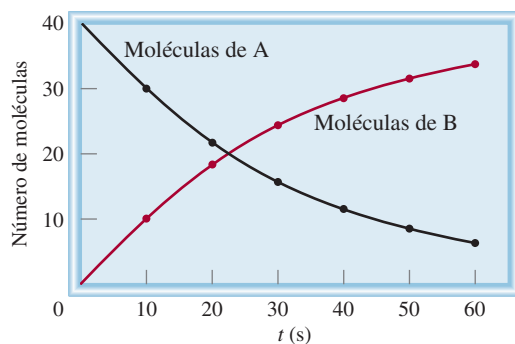



Figura 13.2 Rapidez de la reacción A ⟶ B representada como la disminución de las moléculas de A con el tiempo y como el incremento de las moléculas de B con el tiempo.

de formación del producto no requiere un signo de menos porque $\Delta[B]$ es una cantidad positiva (la concentración de B *aumenta* con el tiempo). Estas rapideces son *rapideces promedio* porque representan el promedio en cierto periodo Δt.

A continuación veremos cómo se mide en forma experimental la rapidez de una reacción. Por definición, sabemos que para determinar la rapidez de una reacción se mide la concentración del reactivo (o del producto) como una función del tiempo. Para las reacciones en disolución, la concentración de algunas especies se puede medir por métodos espectroscópicos. Si participan iones, el cambio en la concentración también se detecta por mediciones de conductividad eléctrica. Las reacciones con gases se siguen a través de medidas de presión. A continuación consideraremos dos reacciones específicas para las cuales se utilizan diferentes métodos para medir la rapidez de reacción.

Reacción de bromo molecular y ácido fórmico

En disoluciones acuosas, el bromo molecular reacciona con el ácido fórmico (HCOOH) como sigue:

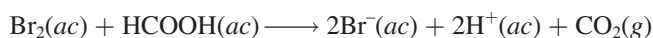
$$Br_2(ac) + HCOOH(ac) \longrightarrow 2Br^-(ac) + 2H^+(ac) + CO_2(g)$$

El bromo molecular tiene un color café rojizo. En la reacción, todas las demás especies son incoloras. A medida que progresa la reacción, la concentración de Br_2 disminuye con rapidez, y su color se desvanece (figura 13.3). Esta pérdida de color, y por tanto de concentración, se mide fácilmente con un espectrómetro, que registra la cantidad de luz visible que absorbe el bromo (figura 13.4).

Figura 13.3 De izquierda a derecha: la disminución en la concentración de bromo en el transcurso del tiempo muestra una pérdida de color.

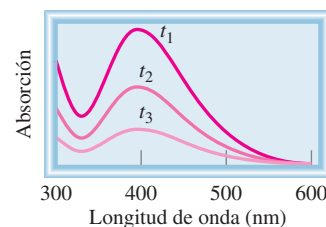



Figura 13.4 Gráfica de la absorción del bromo contra la longitud de onda. La absorción máxima de la luz visible debida al bromo se presenta a 393 nm. Al avanzar la reacción (t_1 a t_3), la absorción, que es proporcional a $[Br_2]$, disminuye.

La medición del cambio (disminución) de la concentración de bromo desde un tiempo inicial hasta un tiempo final, permite determinar la rapidez promedio de la reacción durante ese intervalo:

$$\text{rapidez promedio} = -\frac{\Delta[Br_2]}{\Delta t}$$

$$= -\frac{[Br_2]_{\text{final}} - [Br_2]_{\text{inicial}}}{t_{\text{final}} - t_{\text{inicial}}}$$

Utilizando los datos de la tabla 13.1 podemos calcular la rapidez promedio del primer intervalo de 50 s como sigue:

$$\text{rapidez promedio} = -\frac{(0.0101 - 0.0120)\ M}{50.0\ \text{s}} = 3.80 \times 10^{-5}\ M/s$$

Si seleccionamos como intervalo los primeros 100 s, la rapidez promedio estará dada por:

$$\text{rapidez promedio} = -\frac{(0.00846 - 0.0120)\ M}{100.0\ \text{s}} = 3.54 \times 10^{-5}\ m/s$$

Estos cálculos demuestran que la rapidez promedio para la reacción depende del intervalo que seleccionemos.

Al calcular la rapidez promedio de la reacción a intervalos cada vez más cortos, obtenemos la rapidez en un momento específico, lo que proporciona la *rapidez instantánea* de la reacción. En la figura 13.5 se presenta la gráfica de $[Br_2]$ contra el tiempo, con base en los datos mostrados en la tabla 13.1. Gráficamente, la rapidez instantánea de 100 s después del inicio de la reacción está dada por la pendiente de la tangente a la curva en ese momento. La rapidez instantánea, en cualquier otro momento, se determina en forma semejante. Observe que la rapidez instantánea determinada en esta forma siempre tendrá el mismo valor para la misma concentración de reactivos, mientras la temperatura se mantenga constante. No es necesario indicar el intervalo que se utilizó. A menos que se especifique lo contrario, nos referiremos a la rapidez instantánea simplemente como "la rapidez".

La siguiente analogía ayudará a distinguir entre la rapidez promedio y la rapidez instantánea. La distancia en carretera, desde San Francisco hasta Los Ángeles es de 512 millas. Si una persona tarda 11.4 horas en llegar de una ciudad a la otra, la rapidez promedio es de 512

TABLA 13.1 Rapideces de reacción entre el bromo molecular y el ácido fórmico a 25°C

Tiempo (s)	$[Br_2]$ (M)	Rapidez (M/s)	$k = \frac{\text{rapidez}}{[Br_2]}$ (s^{-1})
0.0	0.0120	4.20×10^{-5}	3.50×10^{-3}
50.0	0.0101	3.52×10^{-5}	3.49×10^{-3}
100.0	0.00846	2.96×10^{-5}	3.50×10^{-3}
150.0	0.00710	2.49×10^{-5}	3.51×10^{-3}
200.0	0.00596	2.09×10^{-5}	3.51×10^{-3}
250.0	0.00500	1.75×10^{-5}	3.50×10^{-3}
300.0	0.00420	1.48×10^{-5}	3.52×10^{-3}
350.0	0.00353	1.23×10^{-5}	3.48×10^{-3}
400.0	0.00296	1.04×10^{-5}	3.51×10^{-3}

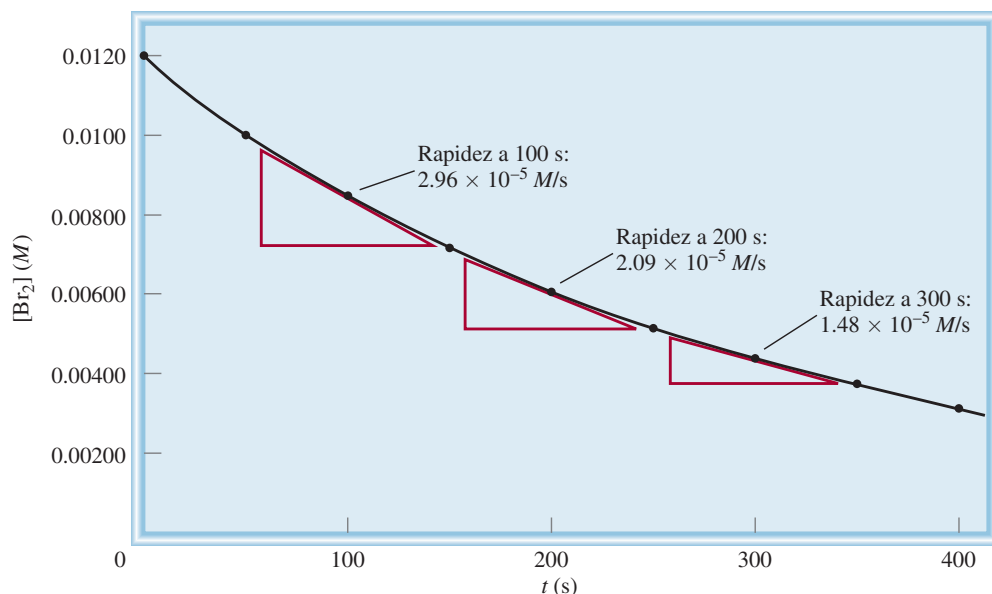



Figura 13.5 Las rapideces instantáneas de la reacción entre el bromo molecular y el ácido fórmico a $t = 100$ s, 200 s y 300 s están dadas por las pendientes de las tangentes correspondientes a esos tiempos.

millas/11.4 horas, o 44.9 mph. Pero si el automóvil viaja a 55.3 mph durante las primeras 3 h 26 min, entonces la rapidez instantánea del automóvil es de 55.3 mph. Observe que la rapidez del automóvil en este ejemplo puede aumentar o disminuir durante el viaje, pero la rapidez instantánea de una reacción siempre disminuye con el tiempo.

La rapidez de la reacción bromo-ácido fórmico también depende de la concentración del ácido fórmico. Sin embargo, al agregar en exceso ácido fórmico a la mezcla de reacción se puede asegurar que la concentración de ácido fórmico permanece prácticamente constante durante el transcurso de la reacción. En estas condiciones, el cambio en la cantidad de ácido fórmico presente en la disolución no tiene efecto alguno en la rapidez medida.

Tome como ejemplo el efecto que la concentración de bromo ejerce sobre la rapidez de la reacción. Observe los datos de la tabla 13.1. Compare la concentración del Br_2 y la rapidez de reacción a $t = 50$ s y $t = 250$ s. A $t = 50$ s, la concentración de bromo es de 0.0101 *M* y la rapidez de la reacción es de 3.52×10^{-5} *M*/s. A $t = 250$ s, la concentración del bromo es de 0.00500 *M* y la rapidez de la reacción es de 1.75×10^{-5} *M*/s. La concentración a $t = 50$ s es el doble de la concentración a $t = 250$ s (0.0101 *M* contra 0.00500 *M*), y la rapidez de la reacción a $t = 50$ s es el doble de la rapidez a $t = 250$ s (3.52×10^{-5} *M*/s contra 1.75×10^{-5} *M*/s). Observamos que a medida que la concentración del bromo se duplica, la rapidez de la reacción también lo hace. Por tanto, la rapidez es directamente proporcional a la concentración de Br_2, es decir

$$\text{rapidez} \propto [Br_2]$$
$$= k[Br_2]$$

donde el término *k* se conoce como ***constante de rapidez***, *una constante de la proporcionalidad entre la rapidez de la reacción y la concentración del reactivo*. Esta proporcionalidad directa entre la concentración de Br_2 y la rapidez también se apoya graficando los datos.

En la figura 13.6 se presenta una gráfica de la rapidez contra la concentración de Br_2. El hecho de que esta gráfica sea una línea recta indica que la rapidez es directamente proporcional a la concentración; cuanto mayor es la concentración, mayor es la rapidez. La última ecuación modificada da:

$$k = \frac{\text{rapidez}}{[Br_2]}$$

Como veremos, para una determinada reacción, *k* sólo se ve afectada por un cambio en la temperatura.

Debido a que la rapidez de reacción tiene las unidades *M*/s y $[Br_2]$ en *M*, en este caso la unidad de *k* es de 1/s, o s^{-1}. Es importante entender que *k* *no* se ve afectada por la concen-

Figura 13.6 Gráfica de la rapidez contra concentración de bromo molecular para la reacción entre el bromo molecular y el ácido fórmico. La relación lineal muestra que la rapidez de reacción es directamente proporcional a la concentración de bromo molecular.

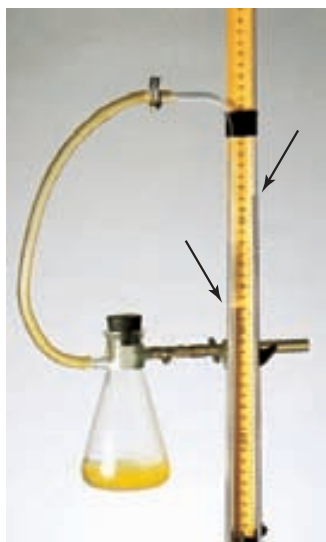
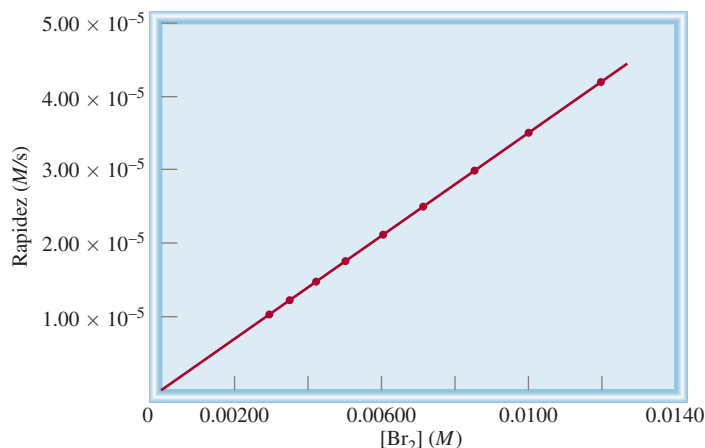



Figura 13.7 La rapidez de la descomposición del peróxido de hidrógeno se puede medir con un manómetro, el cual muestra el incremento en la presión del oxígeno gaseoso con el tiempo. Las flechas muestran los niveles de mercurio en el tubo en U.

tración de Br_2. La rapidez será mayor cuando la concentración sea mayor, y será menor a menores concentraciones de Br_2, pero la *relación* rapidez/$[Br_2]$ permanece igual mientras no cambie la temperatura.

A partir de la tabla 13.1 podemos calcular la constante de rapidez para la reacción. Con base en los datos para $t = 50$ s, escribimos

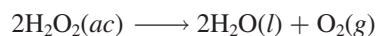
$$k = \frac{\text{rapidez}}{[Br_2]}$$

$$= \frac{3.52 \times 10^{-5}\ M/\text{s}}{0.0101\ M} = 3.49 \times 10^{-3}\ \text{s}^{-1}$$

Podemos utilizar los datos de cualquier valor de t para calcular k. Las pequeñas variaciones en los valores de k que se indican en la tabla 13.1 se deben a desviaciones experimentales en las mediciones de rapidez.

Descomposición del peróxido de hidrógeno

Si uno de los productos o reactivos es un gas, podemos utilizar el manómetro para encontrar la rapidez de la reacción. Considere la descomposición del peróxido de hidrógeno a 20°C:

$$2H_2O_2(ac) \longrightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$$

En este caso, la rapidez de descomposición se determina midiendo la rapidez de formación de oxígeno mediante un manómetro (figura 13.7). La presión de oxígeno puede convertirse fácilmente en concentración utilizando la ecuación de los gases ideales:

$$PV = nRT$$

o

$$P = \frac{n}{V}RT = [O_2]RT$$

donde n/V da la molaridad del oxígeno gaseoso. Al reacomodar la ecuación, obtenemos

$$[O_2] = \frac{1}{RT}P$$

$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$

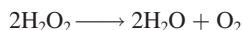
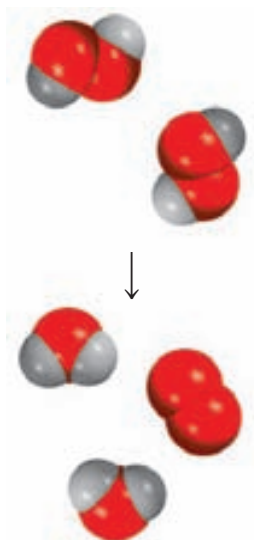
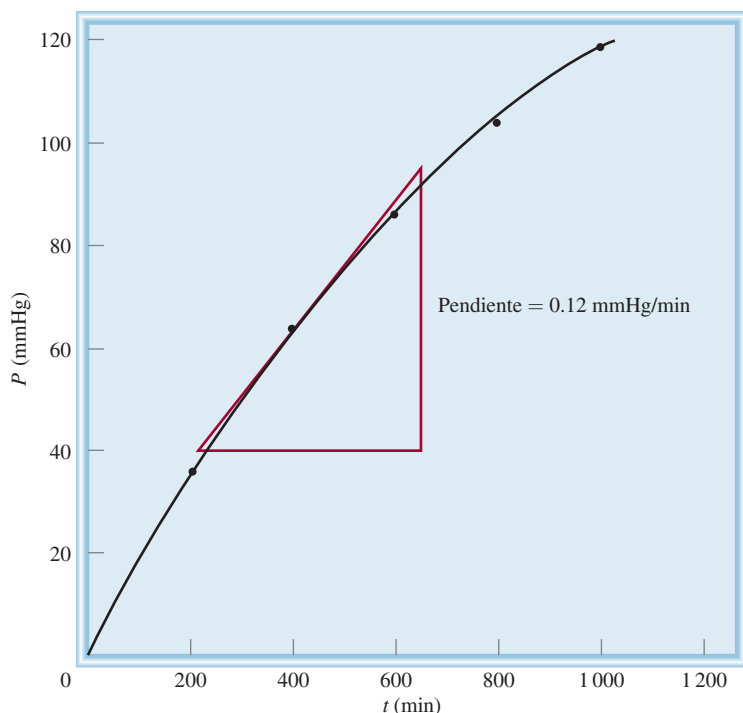



Figura 13.8 La rapidez instantánea para la descomposición del peróxido de hidrógeno a los 400 min está dada por la pendiente de la tangente multiplicada por $1/RT$.

La rapidez de la reacción, que está dada por la rapidez de producción de oxígeno, ahora puede escribirse como

$$\text{rapidez} = \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{RT}\frac{\Delta P}{\Delta t}$$

En la figura 13.8 se muestra el aumento de la presión del oxígeno en el tiempo y la determinación de la rapidez instantánea a 400 min. Para expresar la rapidez en las unidades comunes de *M*/s, convertimos mmHg/min en atm/s y después multiplicamos la pendiente de la tangente ($\Delta P/\Delta t$) por $1/RT$, como se indica en la ecuación anterior.

Rapideces de reacción y estequiometría

Hemos visto que para reacciones con estequiometría sencilla del tipo A $\longrightarrow$ B, la rapidez se expresa ya sea en términos de disminución de la concentración del reactivo con el tiempo, $-\Delta[A]/\Delta t$, o bien como el aumento de la concentración del producto con el tiempo, $\Delta[B]/\Delta t$. Para reacciones más complejas, debemos ser muy cuidadosos para escribir la expresión de la rapidez. Considere, por ejemplo, la reacción

$$2A \longrightarrow B$$

En ella desaparecen dos moles de A por cada mol de B que se forma; esto es, la rapidez con la cual se forma B es la mitad de la rapidez con la cual A desaparece. De esta manera, la rapidez puede expresarse como

$$\text{rapidez} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \quad \text{o} \quad \text{rapidez} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

En general, para la reacción

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

la rapidez está dada por

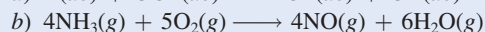
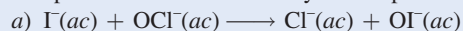
$$\text{rapidez} = -\frac{1}{a}\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = -\frac{1}{b}\frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t} = \frac{1}{c}\frac{\Delta[\text{C}]}{\Delta t} = \frac{1}{d}\frac{\Delta[\text{D}]}{\Delta t}$$

Los ejemplos 13.1 y 13.2 muestran la forma de escribir las expresiones de rapidez de la reacción y de calcular las rapideces de formación del producto y de desaparición del reactivo.

EJEMPLO 13.1

Escriba las expresiones de la rapidez para las siguientes reacciones, en función de la desaparición de los reactivos y de la aparición de los productos:

a) $I^-(ac) + OCl^-(ac) \longrightarrow Cl^-(ac) + OI^-(ac)$

b) $4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$

Estrategia Para expresar la rapidez de la reacción en función del cambio en la concentración de un reactivo o producto con el tiempo, necesitamos utilizar el signo adecuado (menos o más) y el recíproco del coeficiente estequiométrico.

Solución *a*) Debido a que todos los coeficientes estequiométricos son iguales a 1,

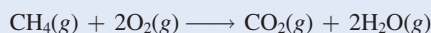
$$\text{rapidez} = -\frac{\Delta[\text{I}^-]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{OCl}^-]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{Cl}^-]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{OI}^-]}{\Delta t}$$

b) Aquí los coeficientes son 4, 5, 4 y 6, por lo que

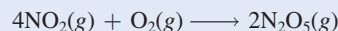
Problemas similares: 13.5, 13.6.

$$\text{rapidez} = -\frac{1}{4}\frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = -\frac{1}{5}\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{4}\frac{\Delta[\text{NO}]}{\Delta t} = \frac{1}{6}\frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t}$$

Ejercicio de práctica Escriba la expresión de la rapidez para la siguiente reacción:

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$$

EJEMPLO 13.2

Considere la siguiente reacción

$$4NO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2N_2O_5(g)$$

Suponga que en un momento determinado durante la reacción, el oxígeno molecular está reaccionando con una rapidez de 0.024 *M*/s. *a*) ¿Con qué rapidez se está formando el N_2O_5? *b*) ¿Con qué rapidez está reaccionando el NO_2?

Estrategia Para calcular la rapidez de la formación del N_2O_5 y de la desaparición del NO_2, necesitamos expresar la rapidez de la reacción en términos de los coeficientes estequiométricos, como se hizo en el ejemplo 13.1:

$$\text{rapidez} = -\frac{1}{4}\frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]}{\Delta t}$$

Tenemos

$$\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = -0.024\ M/\text{s}$$

donde el signo menos indica que la concentración del O_2 está disminuyendo con el tiempo.

(*continúa*)

Solución *a*) A partir de la expresión de rapidez anterior tenemos

$$-\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t}$$

Por tanto,

$$\frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t} = -2(-0.024\ M/s) = 0.048\ M/s$$

b) Aquí tenemos

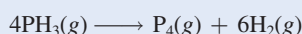
$$-\frac{1}{4}\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}$$

de manera que

$$\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = 4(-0.024\ M/s) = -0.096\ M/s$$

Problemas similares: 13.7, 13.8.

Ejercicio de práctica Considere la reacción

$$4PH_3(g) \longrightarrow P_4(g) + 6H_2(g)$$

Suponga que, en un momento determinado durante la reacción, se está formando el hidrógeno molecular con una rapidez de 0.078 *M*/s. *a*) ¿A qué rapidez se está formando el P_4? *b*) ¿Con qué rapidez está reaccionando el PH_3?

Revisión de conceptos

Escriba una ecuación balanceada para una reacción en fase gaseosa cuya rapidez esté dada por

$$\text{rapidez} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[NOCl]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[NO]}{\Delta t} = \frac{\Delta[Cl_2]}{\Delta t}$$

13.2 La ley de rapidez

Anteriormente aprendimos que la rapidez de una reacción es proporcional a la concentración de reactivos y que la constante de proporcionalidad k recibe el nombre de constante de rapidez. La ***ley de rapidez*** *expresa la relación de la rapidez de una reacción con la constante de rapidez y la concentración de los reactivos, elevados a alguna potencia*. Para la reacción general

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

la ley de rapidez tiene la forma

$$\text{rapidez} = k[A]^x[B]^y \qquad (13.1)$$

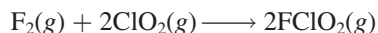
donde x y y son números que se determinan experimentalmente. Observe que, en general, x y y *no* son iguales a los coeficientes estequiométricos a y b. Cuando conocemos los valores de

x, y y k, podemos utilizar la ecuación (13.1) para calcular la rapidez de la reacción, dadas las concentraciones de A y B.

Los exponentes x y y especifican las relaciones entre las concentraciones de los reactivos A y B y la rapidez de la reacción. Al sumarlos, obtenemos el ***orden de reacción*** global, que se define como *la suma de los exponentes a los que se elevan todas las concentraciones de reactivos que aparecen en la ley de rapidez.* Para la ecuación (13.1), el orden de reacción global es $x + y$. De manera alternativa podemos decir que la reacción es de orden x-ésimo en A, de orden y-ésimo en B y de orden $(x + y)$-ésimo global.

Para determinar la ley de rapidez de una reacción, considere la reacción entre el flúor y el dióxido de cloro:

$F_2 + 2ClO_2 \longrightarrow 2FClO_2$

$$F_2(g) + 2ClO_2(g) \longrightarrow 2FClO_2(g)$$

Una forma de estudiar el efecto de la concentración de los reactivos sobre la rapidez de la reacción es determinando la dependencia de la *rapidez inicial* de las concentraciones iniciales. Es preferible medir las rapideces iniciales, ya que, según procede la reacción, disminuyen las concentraciones de los reactivos y entonces resulta difícil medir los cambios con exactitud. También puede ocurrir una reacción inversa del tipo

$$\text{productos} \longrightarrow \text{reactivos}$$

la cual introduce un error en la medición de la rapidez. Ambas complicaciones están ausentes durante las primeras etapas de la reacción.

La tabla 13.2 muestra tres mediciones de la rapidez para la formación de $FClO_2$. Si observamos los valores de 1 y 3, notamos que, al duplicarse $[F_2]$ mientras se mantiene constante $[ClO_2]$, la rapidez de la reacción se duplica. Así, la rapidez es directamente proporcional a $[F_2]$. De forma semejante, los datos de 1 y 2 muestran que al cuadruplicar $[ClO_2]$, manteniendo $[F_2]$ constante, la rapidez aumenta cuatro veces, por lo que la rapidez también es directamente proporcional a $[ClO_2]$. Estas observaciones se resumen escribiendo la ley de rapidez como

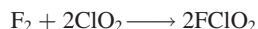
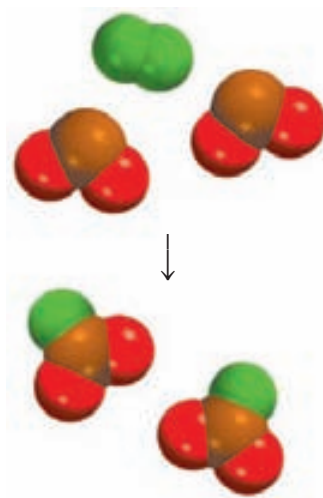
$$\text{rapidez} = k[F_2][ClO_2]$$

Debido a que tanto $[F_2]$ como $[ClO_2]$ están elevados a la primera potencia, la reacción es de primer orden respecto de F_2, de primer orden respecto a ClO_2 y $(1 + 1)$ o de segundo orden global. Observe que $[ClO_2]$ está elevado a la potencia 1 a pesar de que su coeficiente estequiométrico en la ecuación global es 2. La igualdad entre el orden de reacción (primero) y el coeficiente estequiométrico (1) respecto de F_2 en este caso es una coincidencia.

A partir de las concentraciones de los reactivos y de la rapidez inicial, también podemos calcular la constante de rapidez. Utilizando los primeros datos de la tabla 13.2, escribimos

$$\begin{aligned} k &= \frac{\text{rapidez}}{[F_2][ClO_2]} \\ &= \frac{1.2 \times 10^{-3}\ M/\text{s}}{(0.10\ M)(0.010\ M)} \\ &= 1.2/M \cdot \text{s} \end{aligned}$$

TABLA 13.2 **Datos de rapidez para la reacción entre F_2 y ClO_2**

$[F_2]$ (M)	$[ClO_2]$ (M)	Rapidez inicial (M/s)
1. 010	0.010	1.2×10^{-3}
2. 0.10	0.040	4.8×10^{-3}
3. 0.20	0.010	2.4×10^{-3}

El orden de reacción permite comprender la dependencia de la reacción con las concentraciones de los reactivos. Suponga, por ejemplo, que para la reacción general $a\text{A} + b\text{B} \longrightarrow c\text{C} + d\text{D}$ tenemos $x = 1$ y $y = 2$. La ley de rapidez para la reacción es [vea la ecuación (13.1)]

$$\text{rapidez} = k[\text{A}][\text{B}]^2$$

Esta reacción es de primer orden en A, de segundo orden en B y de tercer orden global (1 + 2 = 3). Suponga que inicialmente [A] = 1.0 *M* y [B] = 1.0 *M*. La ley de rapidez indica que si duplicamos la concentración de A, de 1.0 *M* a 2.0 *M*, a [B] constante, la rapidez de la reacción también se duplica:

para [A] = 1.0 *M* $\quad \text{rapidez}_1 = k(1.0\,M)(1.0\,M)^2 = k(1.0\,M^3)$

para [A] = 2.0 *M* $\quad \text{rapidez}_2 = k(2.0\,M)(1.0\,M)^2 = k(2.0\,M^3)$

Por tanto, $\quad \text{rapidez}_2 = 2(\text{rapidez}_1)$

Por otro lado, si duplicamos la concentración de B de 1.0 *M* a 2.0 *M* con [A] = 1 *M* constante, la rapidez se incrementará por un factor de 4 debido a la potencia 2 en el exponente:

para [B] = 1.0 *M* $\quad \text{rapidez}_1 = k(1.0\,M)(1.0\,M)^2 = k(1.0\,M^3)$

para [B] = 2.0 *M* $\quad \text{rapidez}_2 = k(1.0\,M)(2.0\,M)^2 = k(4.0\,M^3)$

Por tanto, $\quad \text{rapidez}_2 = 4(\text{rapidez}_1)$

Si, para una cierta reacción, $x = 0$ y $y = 1$, la ecuación de la rapidez será

$$\text{rapidez} = k[\text{A}]^0[\text{B}] = k[\text{B}]$$

Esta reacción es de orden cero en A, de primer orden en B y de primer orden global. El exponente cero indica que la rapidez de esta reacción es *independiente* de la concentración de A. Observe que el orden de una reacción también puede ser fraccionario.

El orden cero no significa que la rapidez sea cero. Sólo que es independiente de la concentración presente de A.

Los siguientes puntos resumen el estudio de la ley de rapidez:

1. Las leyes de la rapidez siempre se determinan en forma experimental. A partir de las concentraciones de los reactivos y de la rapidez inicial es posible determinar el orden de una reacción y, por tanto, la constante de rapidez de la reacción.
2. El orden de una reacción siempre se define en términos de las concentraciones de los reactivos (no de los productos).
3. El orden de un reactivo no está relacionado con el coeficiente estequiométrico del reactivo en la reacción global balanceada.

En el ejemplo 13.3 se muestra el procedimiento para la determinación de la ley de rapidez de una reacción.

EJEMPLO 13.3

La reacción del óxido nítrico con hidrógeno a 1 280°C es

$$2\text{NO}(g) + 2\text{H}_2(g) \longrightarrow \text{N}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(g)$$

(*continúa*)

$2NO + 2H_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$

A partir de los siguientes datos, medidos a dicha temperatura, determine: *a*) la ley de rapidez, *b*) su constante de rapidez y *c*) la rapidez de la reacción cuando $[NO] = 12.0 \times 10^{-3}$ *M* y $[H_2] = 6.0 \times 10^{-3}$ *M*.

Experimento	[NO] (*M*)	$[H_2]$ (*M*)	Rapidez inicial (*M*/s)
1	5.0×10^{-3}	2.0×10^{-3}	1.3×10^{-5}
2	10.0×10^{-3}	2.0×10^{-3}	5.0×10^{-5}
3	10.0×10^{-3}	4.0×10^{-3}	10.0×10^{-5}

Estrategia Se tiene un conjunto de datos de rapideces de reacción y de concentración y se pide que se determine la ley de rapidez y la constante de rapidez. Se supone que la ley de rapidez tiene la forma de

$$\text{rapidez} = k[\text{NO}]^x[\text{H}_2]^y$$

¿Cómo utilizamos estos datos para determinar x y y? Una vez que se conoce el orden para los reactivos, podemos calcular k a partir de cualquier conjunto de rapideces y concentraciones. Finalmente, la ley de rapidez permite calcular la rapidez a cualquier concentración de NO y H_2.

Solución *a*) Los experimentos 1 y 2 muestran que cuando se duplica la concentración de NO a una concentración constante de H_2, la rapidez se cuadruplica. Si se toma la proporción de las rapideces a partir de estos dos experimentos

$$\frac{\text{rapidez}_2}{\text{rapidez}_1} = \frac{5.0 \times 10^{-5}\ M/\text{s}}{1.3 \times 10^{-5}\ M/\text{s}} \approx 4 = \frac{k(10.0 \times 10^{-3}\ M)^x(2.0 \times 10^{-3}\ M)^y}{k(5.0 \times 10^{-3}\ M)^x(2.0 \times 10^{-3}\ M)^y}$$

Por tanto,

$$\frac{(10.0 \times 10^{-3}\ M)^x}{(5.0 \times 10^{-3}\ M)^x} = 2^x = 4$$

o $x = 2$, es decir, la reacción es de segundo orden con respecto al NO. Los experimentos 2 y 3 indican que al duplicar $[H_2]$ a [NO] constante se duplica la rapidez. Aquí escribimos la relación como

$$\frac{\text{rapidez}_3}{\text{rapidez}_2} = \frac{10.0 \times 10^{-5}\ M/\text{s}}{5.0 \times 10^{-5}\ M/\text{s}} = 2 = \frac{k(10.0 \times 10^{-3}\ M)^x(4.0 \times 10^{-3}\ M)^y}{k(10.0 \times 10^{-3}\ M)^x(2.0 \times 10^{-3}\ M)^y}$$

Por tanto,

$$\frac{(4.0 \times 10^{-3}\ M)^y}{(2.0 \times 10^{-3}\ M)^y} = 2^y = 2$$

o $y = 1$, es decir, la reacción es de primer orden en H_2. Por tanto, la ley de rapidez está dada por

$$\text{rapidez} = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$$

lo que muestra que es una reacción de tipo (2 + 1) o de tercer orden global.

b) La constante de rapidez k se calcula utilizando los valores de cualquiera de los experimentos. Reacomodando la ley de rapidez, obtenemos

$$k = \frac{\text{rapidez}}{[\text{NO}]^2[\text{H}_2]}$$

(*continúa*)

Los datos del experimento 2 dan como resultado

$$k = \frac{5.0 \times 10^{-5}\ M/\text{s}}{(10.0 \times 10^{-3}\ M)^2(2.0 \times 10^{-3}\ M)}$$
$$= 2.5 \times 10^2/M^2 \cdot \text{s}$$

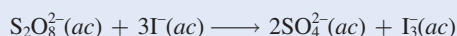
c) Utilizando la constante de rapidez conocida y las concentraciones de NO y H_2, escribimos

$$\text{rapidez} = (2.5 \times 10^2/M^2 \cdot \text{s})(12.0 \times 10^{-3}\ M)^2(6.0 \times 10^{-3}\ M)$$
$$= 2.2 \times 10^{-4}\ M/\text{s}$$

Comentario Observe que la reacción es de primer orden en relación con H_2, a pesar de que el coeficiente estequiométrico de H_2 en la ecuación balanceada es 2. El orden de un reactivo no está relacionado con el coeficiente estequiométrico del reactivo en la ecuación global balanceada.

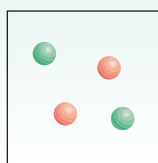
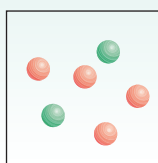
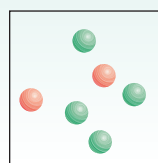
Problema similar: 13.15.

Ejercicio de práctica La reacción del ion peroxodisulfato ($S_2O_8^{2-}$) con el ion yoduro (I^-) es

$$S_2O_8^{2-}(ac) + 3I^-(ac) \longrightarrow 2SO_4^{2-}(ac) + I_3^-(ac)$$

A partir de los siguientes valores medidos a cierta temperatura, determine la ley de rapidez y calcule su constante de rapidez.

Experimento	$[S_2O_8^{2-}]$ (*M*)	$[I^-]$ (*M*)	Rapidez inicial (*M*/s)
1	0.080	0.034	2.2×10^{-4}
2	0.080	0.017	1.1×10^{-4}
3	0.16	0.017	2.2×10^{-4}

Revisión de conceptos

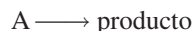
Las rapideces relativas de los productos de la reacción 2A + B $\longrightarrow$ mostradas en los diagramas *a*)-*c*) son 1:2:4. Las esferas rojas representan moléculas A y las verdes representan moléculas B. Escriba una ley de rapidez para esta reacción.

a)

b)

c)

13.3 Relación entre la concentración de reactivos y el tiempo

Las expresiones de las leyes de la rapidez permiten calcular la rapidez de una reacción a partir de la constante de rapidez y de la concentración de los reactivos. Las leyes de la rapidez también se utilizan para determinar las concentraciones de los reactivos en cualquier momento durante el curso de una reacción. Ilustraremos esta aplicación considerando primero dos de las leyes de rapidez más comunes, las que se aplican a las reacciones de primer orden global y las que se aplican a reacciones de segundo orden global.

Reacciones de primer orden

Una ***reacción de primer orden*** es *una reacción cuya rapidez depende de la concentración de un reactivo elevada a la primera potencia*. En una reacción de primer orden del tipo

$$A \longrightarrow \text{producto}$$

la rapidez es

$$\text{rapidez} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

A partir de la ley de rapidez, también conocemos que

$$\text{rapidez} = k[A]$$

Para obtener las unidades de k para esta ley de rapidez, escribimos

$$k = \frac{\text{rapidez}}{[A]} = \frac{M/s}{M} = 1/s \text{ o } s^{-1}$$

Al combinar las dos primeras ecuaciones para la rapidez, obtenemos

$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A] \qquad (13.2)$$

En la forma diferencial, la ecuación (13.2) se convierte en

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

Reordenándola, tenemos

$$-\frac{d[A]}{[A]} = -kdt$$

Cuando se integra entre $t = 0$ y $t = t$ se tiene

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = -k\int_0^t dt$$

$$\ln [A]_t - \ln [A]_0 = -kt$$

o

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

Mediante el cálculo, partiendo de la ecuación (13.2), podemos demostrar que

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt \qquad (13.3)$$

donde ln es logaritmo natural, y $[A]_0$ y $[A]_t$ son las concentraciones de A a los tiempos $t = 0$ y $t = t$, respectivamente. Debe aclararse que $t = 0$ no corresponde forzosamente al inicio del experimento; puede seleccionarse cualquier tiempo para empezar a medir el cambio en la concentración de A.

La ecuación (13.3) puede reordenarse como sigue:

$$\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0 \qquad (13.4)$$

La ecuación (13.4) tiene la forma de la ecuación de una recta, $y = mx + b$, donde m es la pendiente de la recta de la gráfica de la ecuación:

$$\begin{array}{ccccccc} \ln [A]_t & = & (-k) & (t) & + & \ln [A]_0 \\ \updownarrow & & \updownarrow & \updownarrow & & \updownarrow \\ y & = & m & x & + & b \end{array}$$

Considere la figura 13.9. Como se podría esperar durante el curso de una reacción, la concentración del reactivo A disminuye con el tiempo [figura 13.9*a*)]. Para una reacción de primer orden, si elaboramos una gráfica de ln $[A]_t$ contra el tiempo (y contra x), obtenemos una recta con una pendiente igual a $-k$ y una intersección en y igual a $[A]_0$ [figura 13.9*b*)]. Por tanto, podemos calcular la constante de rapidez con base en la pendiente de esta gráfica.

Existen muchas reacciones de primer orden. Un ejemplo lo constituye la descomposición de etano (C_2H_6) en fragmentos altamente reactivos denominados radicales metilo (CH_3):

$$C_2H_6 \longrightarrow 2CH_3$$

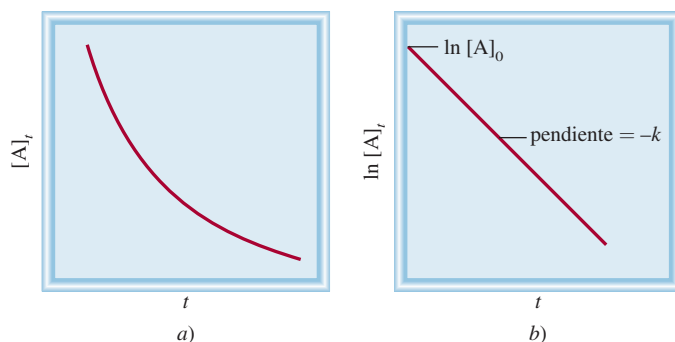
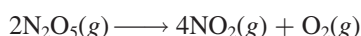



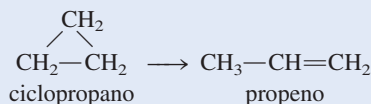
Figura 13.9 Características de una reacción de primer orden: *a*) disminución de la concentración del reactivo con el tiempo; *b*) gráfica de ln $[A]_t$ contra t. La pendiente de la línea es igual a $-k$.

La descomposición de N_2O_5 también es una reacción de primer orden

$$2N_2O_5(g) \longrightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$$

En el ejemplo 13.4 aplicamos la ecuación (13.3) para una reacción orgánica.

EJEMPLO 13.4

La conversión de ciclopropano en propeno en fase gaseosa es una reacción de primer orden, con una constante de rapidez de 6.7×10^{-4} s^{-1} a 500°C.

$$\underset{\text{ciclopropano}}{CH_2\text{—}CH_2\ (\text{anillo con } CH_2)} \longrightarrow \underset{\text{propeno}}{CH_3\text{—}CH\text{=}CH_2}$$

a) Si la concentración inicial de ciclopropano fue de 0.25 *M*, ¿cuál será su concentración después de 8.8 min? *b*) ¿Cuánto tiempo tendrá que transcurrir para que la concentración de ciclopropano disminuya desde 0.25 *M* hasta 0.15 *M*? *c*) ¿Cuánto tiempo (en minutos) tomará transformar 74% del material inicial?

Estrategia La relación entre las concentraciones de un reactivo a diferentes tiempos en una reacción de primer orden está dada por la ecuación (13.3) o (13.4). En *a*) se tiene que $[A]_0 = 0.25\ M$ y se pide que se encuentre el valor de $[A]_t$ después de 8.8 min. En *b*) se pide que se calcule el tiempo que le toma al ciclopropano disminuir su concentración de 0.25 *M* a 0.15 *M*. En *c*) no se dan valores de concentración. Sin embargo, si inicialmente se tiene 100% del compuesto y reacciona 74%, entonces la cantidad restante debe ser (100% – 74%) o 26%. Por tanto, la proporción de los porcentajes será igual a la proporción de las concentraciones reales; es decir, $[A]_t/[A]_0 = 26\%/100\%$, o 0.26/1.00.

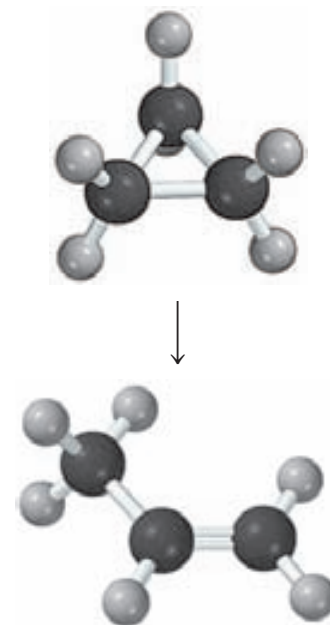
Solución *a*) Al aplicar la ecuación (13.4), observamos que, puesto que el valor de k está dado en unidades de s^{-1}, primero debemos convertir 8.8 min en segundos

$$8.8 \text{ min} \times \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} = 528 \text{ s}$$

Escribimos

$$\begin{aligned}\ln [A]_t &= -kt + \ln [A]_0 \\ &= -(6.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1})(528 \text{ s}) + \ln (0.25) \\ &= -1.74\end{aligned}$$

Por tanto $[A]_t = e^{-1.74} = 0.18\ M$

(*continúa*)

Observe que en el término ln $[A]_0$, $[A]_0$ está expresado como una cantidad adimensional (0.25) debido a que no podemos tomar el logaritmo de las unidades.

b) Usando la ecuación (13.3),

$$\ln \frac{0.15\ M}{0.25\ M} = -(6.7 \times 10^{-4}\ s^{-1})t$$

$$t = 7.6 \times 10^{2}\ s \times \frac{1\ min}{60\ s}$$

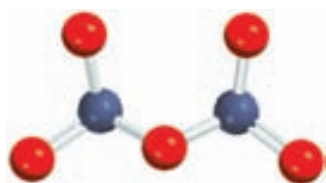
$$= 13\ min$$

c) A partir de la ecuación (13.3),

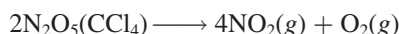
$$\ln \frac{0.26}{1.00} = -(6.7 \times 10^{-4}\ s^{-1})t$$

$$t = 2.0 \times 10^{3}\ s \times \frac{1\ min}{60\ s} = 33\ min$$

Problema similar: 13.88.

Ejercicio de práctica La reacción $2A \longrightarrow B$ es de primer orden con respecto a A, con una constante de rapidez de $2.8 \times 10^{-2}\ s^{-1}$ a 80°C. ¿Cuánto tiempo tomará (en segundos) para que A disminuya desde 0.88 *M* hasta 0.14 *M*?

N_2O_5

A continuación determinaremos gráficamente el orden y la constante de rapidez de la descomposición del pentóxido de dinitrógeno en el disolvente tetracloruro de carbono (CCl_4) a 45°C:

$$2N_2O_5(CCl_4) \longrightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$$

En la siguiente tabla se muestran la variación de la concentración de N_2O_5 con el tiempo y los valores correspondientes de ln $[N_2O_5]$

t (s)	$[N_2O_5]$ (*M*)	ln $[N_2O_5]$
0	0.91	–0.094
300	0.75	–0.29
600	0.64	–0.45
1 200	0.44	–0.82
3 000	0.16	–1.83

El N_2O_5 se descompone para producir NO_2 (color café).

Al aplicar la ecuación (13.4), graficamos ln $[N_2O_5]$ con respecto a *t*, como se muestra en la figura 13.10. El hecho de que los puntos caigan en una recta demuestra que la ley de rapidez es de primer orden. A continuación determinamos la constante de rapidez a partir de la pendiente. Seleccionamos dos puntos de la línea distantes entre sí y restamos sus valores *y* y *x* como sigue:

$$\text{pendiente } (m) = \frac{\Delta y}{\Delta x}$$

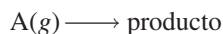
$$= \frac{-1.50 - (-0.34)}{(2\,430 - 400)\ s}$$

$$= -5.7 \times 10^{-4}\ s^{-1}$$

Debido a que $m = -k$, tenemos que $k = 5.7 \times 10^{-4}\ s^{-1}$.

Figura 13.10 Gráfica de ln $[N_2O_5]_t$ contra tiempo. La constante de rapidez se puede determinar a partir de la pendiente de la línea recta.

Para reacciones en fase gaseosa podemos reemplazar los términos de concentración de la ecuación (13.3) con las presiones de los reactivos gaseosos. Considere la reacción de primer orden

$$A(g) \longrightarrow \text{producto}$$

Utilizando la ecuación de los gases ideales, escribimos

$$PV = n_A RT$$

o

$$\frac{n_A}{V} = [A] = \frac{P}{RT}$$

Al sustituir $[A] = P/RT$ en la ecuación (13.3), tenemos

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = \ln \frac{P_t/RT}{P_0/RT} = \ln \frac{P_t}{P_0} = -kt$$

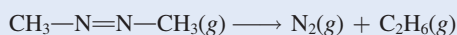
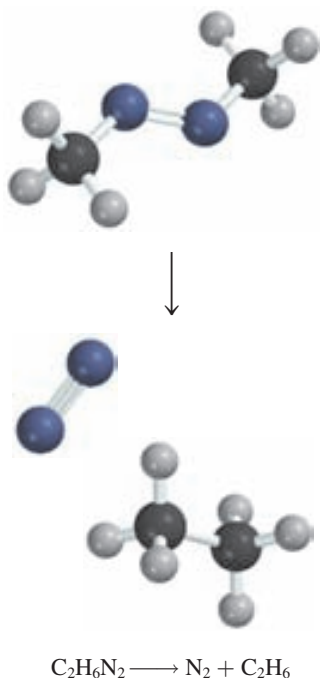
La ecuación (13.4) se convierte ahora en

$$\ln P_t = -kt + \ln P_0 \qquad (13.5)$$

En el ejemplo 13.5 se muestra el uso de mediciones de presión para el estudio de la cinética de una reacción de primer orden.

EJEMPLO 13.5

Se estudia la rapidez de descomposición del azometano ($C_2H_6N_2$) midiendo la presión parcial del reactivo en función del tiempo:

$$CH_3{-}N{=}N{-}CH_3(g) \longrightarrow N_2(g) + C_2H_6(g)$$

(*continúa*)

En la siguiente tabla se muestran los valores obtenidos a 300°C:

Tiempo(s)	**Presión parcial del azometano (mmHg)**
0	284
100	220
150	193
200	170
250	150
300	132

¿Estos valores son congruentes con una cinética de primer orden? De serlo, determine la constante de rapidez.

Estrategia Para comprobar si estos valores son congruentes con una cinética de primer orden, consideraremos que la ley de rapidez de primer orden integrada tiene una forma lineal, que corresponde a la ecuación (13.4)

$$\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0$$

Si la reacción es de primer orden, una gráfica de ln $[A]_t$ contra t (y contra x) producirá una recta con una pendiente igual a $-k$. Observe que la presión parcial del azometano en cualquier tiempo es directamente proporcional a su concentración en moles por litro ($PV = nRT$, de manera que, $P \propto n/V$). Por tanto, sustituimos la presión parcial para encontrar el valor de la concentración [ecuación (13.5)]:

$$\ln P_t = -kt + \ln P_0$$

donde P_0 y P_1 son las presiones parciales del azometano a $t = 0$ y $t = t$, respectivamente.

Solución Primero construimos la siguiente tabla de t contra ln P_t.

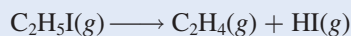
t **(s)**	**ln** P_t
0	5.649
100	5.394
150	5.263
200	5.136
250	5.011
300	4.883

La figura 13.11, que se basa en los valores de la tabla, muestra que la gráfica de ln P_t en relación con t produce una recta, por lo que la reacción es de primer orden. La pendiente de la recta está dada por

$$\text{pendiente} = \frac{5.05 - 5.56}{(233 - 33)\text{ s}} = -2.55 \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$$

Problemas similares: 13.19, 13.20.

De acuerdo con la ecuación (13.4), la pendiente es igual a $-k$, por lo que $k = 2.55 \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$.

Ejercicio de práctica El yoduro de etilo (C_2H_5I) en fase gaseosa se descompone a cierta temperatura como se indica a continuación:

$$C_2H_5I(g) \longrightarrow C_2H_4(g) + HI(g)$$

A partir de los siguientes datos, determine el orden de la reacción y la constante de rapidez.

Tiempo (min)	$[C_2H_5I]$ **(*M*)**
0	0.36
15	0.30
30	0.25
48	0.19
75	0.13

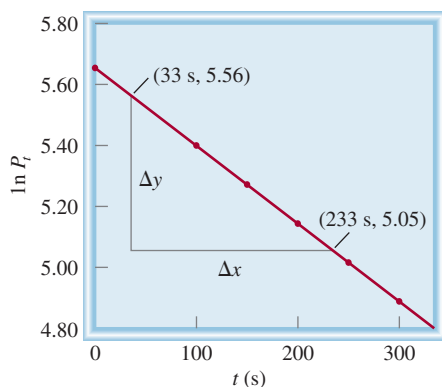



Figura 13.11 Gráfica de ln P_t en relación con el tiempo de descomposición del azometano.

Vida media de reacción

A medida que procede una reacción, la concentración del reactivo o de los reactivos disminuye. Otra medición de la rapidez de una reacción, que se relaciona con la concentración y el tiempo, es la ***vida media***, $t_{\frac{1}{2}}$, que es *el tiempo requerido para que la concentración de un reactivo disminuya a la mitad de su valor inicial*. Podemos obtener una expresión de $t_{\frac{1}{2}}$ para una reacción de primer orden de la siguiente manera. A partir de la ecuación (13.3) escribimos

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_0}{[A]_t}$$

A partir de la definición de vida media, cuando $t = t_{\frac{1}{2}}$, $[A]_t = [A]_0/2$, por lo que

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_0}{[A]_0/2}$$

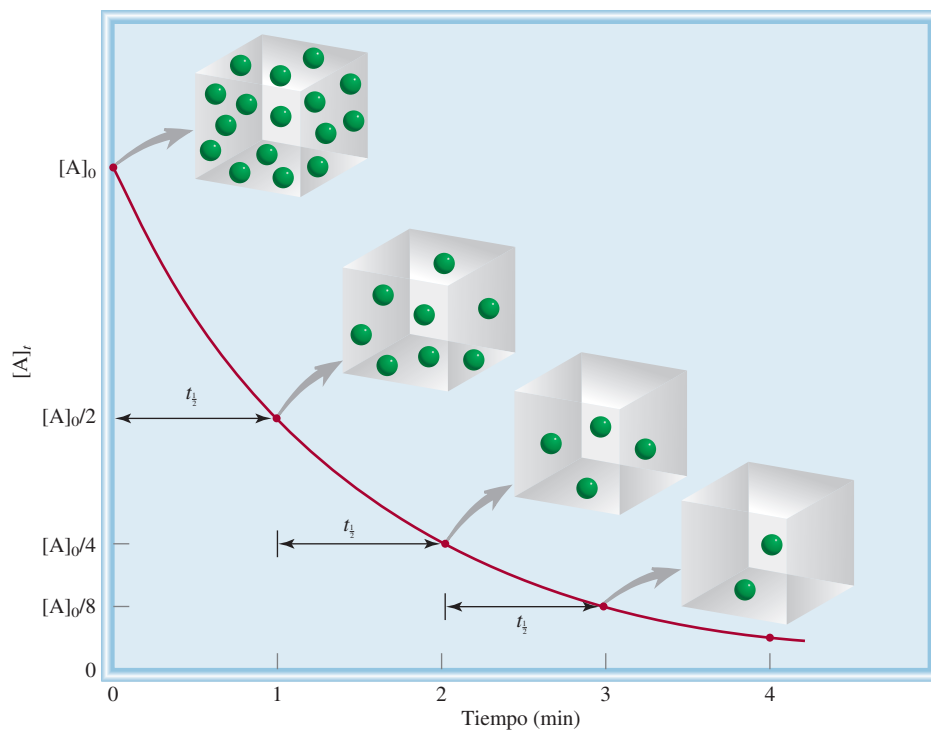
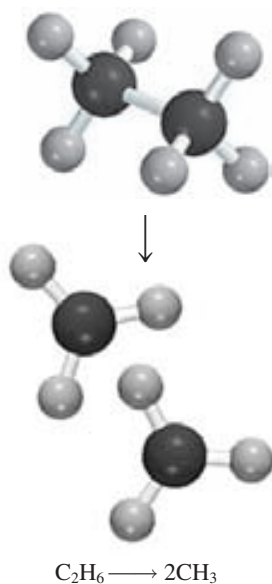
o

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k} \ln 2 = \frac{0.693}{k} \tag{13.6}$$

La ecuación (13.6) indica que la vida media de una reacción de primer orden es *independiente* de la concentración inicial del reactivo. Por tanto, toma el mismo tiempo para que la concentración del reactivo disminuya desde 1.0 *M* hasta 0.5 *M* o que disminuya desde 0.10 *M* hasta 0.050 *M* (figura 13.12). La medición de la vida media de una reacción es una forma de determinar la constante de rapidez de una reacción de primer orden.

La siguiente analogía resulta de utilidad en la comprensión de la ecuación (13.6). Si un estudiante de bachillerato se tarda 4 años en graduarse, su vida media en el bachillerato será de 2 años. Así, la vida media no se ve afectada por el número de estudiantes que hay. De forma semejante, la vida media de una reacción de primer orden es independiente de la concentración.

La utilidad de $t_{\frac{1}{2}}$ consiste en que ésta nos da una aproximación de la magnitud de la constante de rapidez: cuanto menor sea la vida media, mayor será *k*. Considere, por ejemplo, dos isótopos radiactivos utilizados en medicina nuclear: ^{24}Na ($t_{\frac{1}{2}} = 14.7$ h) y ^{60}Co ($t_{\frac{1}{2}} = 5.3$ años). Es obvio que la desintegración del isótopo ^{24}Na es más rápida porque tiene una vida media menor. Si iniciamos con 1 g de cada uno de los isótopos, la mayor parte del ^{24}Na se habrá terminado en una semana, en tanto que la muestra de ^{60}Co permanecerá casi intacta.

Figura 13.12 Gráfica de $[A]_t$ con respecto del tiempo para la reacción de primer orden $A \longrightarrow$ productos. La vida media de la reacción es de 1 min. Cada vez que transcurre una vida media, la concentración de A se divide a la mitad.

En el ejemplo 13.6 calculamos la vida media de una reacción de primer orden.

EJEMPLO 13.6

La descomposición del etano (C_2H_6) en radicales metilo es una reacción de primer orden, cuya constante de rapidez es de 5.36×10^{-4} s^{-1} a 700°C:

$$C_2H_6(g) \longrightarrow 2CH_3(g)$$

Calcule la vida media de la reacción en minutos.

Estrategia Para calcular la vida media de una reacción de primer orden se necesita la ecuación (13.6). Es preciso realizar una conversión para expresar la vida media en minutos.

Solución Para una reacción de primer orden, sólo necesitamos la constante de rapidez para calcular la vida media de la reacción. Con base en la ecuación (13.6)

$$\begin{aligned} t_{\frac{1}{2}} &= \frac{0.693}{k} \\ &= \frac{0.693}{5.36 \times 10^{-4}\ s^{-1}} \\ &= 1.29 \times 10^3\ s \times \frac{1\ min}{60\ s} \\ &= 21.5\ min \end{aligned}$$

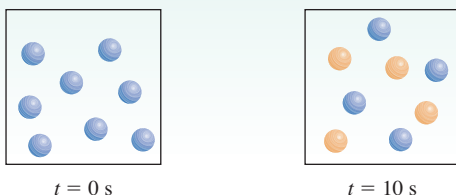
Problema similar: 13.26.

Ejercicio de práctica Calcule la vida media de la descomposición de N_2O_5, estudiada en la página 572.

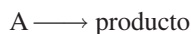
Revisión de conceptos

Considere la reacción de primer orden $A \longrightarrow B$, en la cual las moléculas A (esferas azules) se convierten en moléculas B (esferas amarillas). *a*) ¿Cuál es la vida media y la constante de rapidez para la reacción? *b*) ¿Cuántas moléculas de A y B están presentes en $t = 20$ s y $t = 30$ s?

$t = 0$ s

$t = 10$ s

Reacciones de segundo orden

Una ***reacción de segundo orden*** es *una reacción cuya rapidez depende de la concentración de uno de los reactivos elevada a la segunda potencia o de la concentración de dos reactivos diferentes, cada uno elevado a la primera potencia.* El tipo más sencillo comprende sólo una clase de molécula como reactivo:

$$A \longrightarrow \text{producto}$$

donde

$$\text{rapidez} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

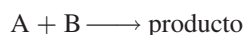
A partir de la ley de rapidez

$$\text{rapidez} = k[A]^2$$

Como vimos antes, las unidades de k se determinan escribiendo

$$k = \frac{\text{rapidez}}{[A]^2} = \frac{M/\text{s}}{M^2} = 1/M \cdot \text{s}$$

Otro tipo de reacción de segundo orden es

$$A + B \longrightarrow \text{producto}$$

y la ley de rapidez está dada por

$$\text{rapidez} = k[A][B]$$

La reacción es de primer orden en A y de primer orden en B, por lo que tiene un orden global de 2.

Mediante el cálculo, obtenemos la siguiente expresión para las reacciones de segundo orden del tipo "$A \longrightarrow$ producto":

La ecuación (13.7) es el resultado de $\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = -k\int_0^t dt$

$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0} \quad (13.7)$$

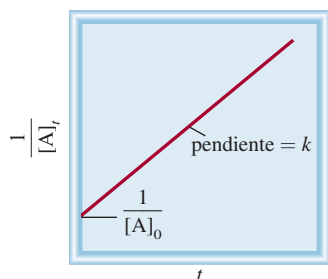



Figura 13.13 Gráfica de $1/[A]_t$ con respecto de t para una reacción de segundo orden. La pendiente de la recta es igual a k.

La ecuación (13.7) tiene la forma de una ecuación lineal. Como muestra la figura 13.13, una gráfica de $1/[A]_t$ contra t da una recta con una pendiente = k y una intersección $y = 1/[A]_0$. (La ecuación correspondiente para las reacciones del tipo "A + B $\longrightarrow$ producto" es demasiado compleja para nuestra discusión.)

Podemos obtener una ecuación para la vida media de una reacción de segundo orden al establecer $[A]_t = [A]_0/2$ en la ecuación (13.7).

$$\frac{1}{[A]_0/2} = kt_{\frac{1}{2}} + \frac{1}{[A]_0}$$

Al despejar para $t_{\frac{1}{2}}$ obtenemos

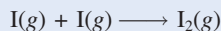
$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k[A]_0} \qquad (13.8)$$

Observe que la vida media de una reacción de segundo orden es inversamente proporcional a la concentración inicial del reactivo. Este resultado es lógico porque la vida media debe ser menor en las primeras etapas de la reacción, ya que están presentes más moléculas de reactivo que chocan entre sí. Realizar mediciones de la vida media a diferentes concentraciones iniciales es una forma de distinguir entre una reacción de primer orden y una de segundo orden.

En el ejemplo 13.7 se muestra el análisis cinético de una reacción de segundo orden.

EJEMPLO 13.7

En fase gaseosa, los átomos de yodo se combinan para formar yodo molecular.

$$I(g) + I(g) \longrightarrow I_2(g)$$

Esta reacción sigue una cinética de segundo orden y tiene un elevado valor para su constante de rapidez: $7.0 \times 10^9/M \cdot s$ a 23°C. *a*) Si la concentración inicial de I fue de 0.086 *M*, calcule la concentración después de 2.0 min. *b*) Calcule la vida media de la reacción si la concentración inicial de I es de 0.60 *M*, y si es de 0.42 *M*.

Estrategia *a*) La relación entre la concentración de un reactivo a diferentes tiempos está dada por la integral de la ley de rapidez. Debido a que se trata de una reacción de segundo orden, utilizaremos la ecuación (13.7). *b*) Se pide calcular la vida media. La vida media para una reacción de segundo orden está dada por la ecuación (13.8).

Solución *a*) Para calcular la concentración de una especie de una reacción de segundo orden, a determinado tiempo, necesitamos la concentración inicial y la constante de rapidez. Utilizaremos la ecuación (13.7)

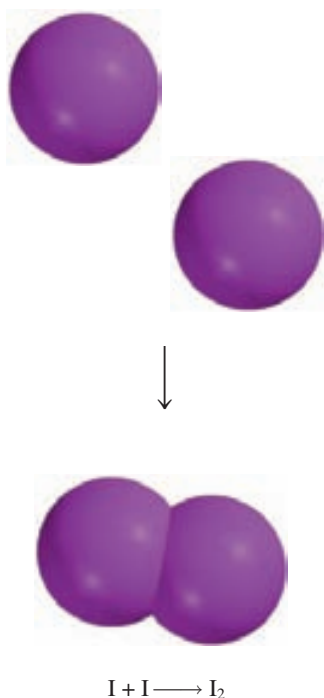
$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

$$\frac{1}{[A]_t} = (7.0 \times 10^9/M \cdot s)\left(2.0 \text{ min} \times \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}}\right) + \frac{1}{0.086\ M}$$

donde $[A]_t$ es la concentración a t = 2.0 min. Al resolver la ecuación, obtenemos

$$[A]_t = 1.2 \times 10^{-12}\ M$$

Ésta es una concentración tan baja que prácticamente no es detectable. El valor tan alto de la constante de rapidez para la reacción significa que casi todos los átomos de I se combinan después de sólo 2.0 minutos de tiempo de reacción.

(*continúa*)

b) Para esta parte necesitamos la ecuación (13.8).
Para $[I]_0 = 0.60\ M$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k[A]_0}$$

$$= \frac{1}{(7.0 \times 10^9/M \cdot s)(0.60\ M)}$$

$$= 2.4 \times 10^{-10}\ s$$

Para $[I]_0 = 0.42\ M$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{(7.0 \times 10^9/M \cdot s)(0.42\ M)}$$

$$= 3.4 \times 10^{-10}\ s$$

Verificación Estos resultados confirman que la vida media de una reacción de segundo orden no es constante, sino que depende de la concentración inicial del reactivo o de los reactivos.

Problemas similares: 13.27, 13.28.

Ejercicio de práctica La reacción $2A \longrightarrow B$ es de segundo orden y su constante de rapidez es de $51/M \cdot min$ a 24°C. *a*) Iniciando con $[A]_0 = 0.0092\ M$, ¿cuánto tiempo tomará para que $[A]_t = 3.7 \times 10^{-3}\ M$? *b*) Calcule la vida media de la reacción.

Revisión de conceptos

Considere la reacción $A \longrightarrow$ productos. La vida media de la reacción depende de la concentración inicial de A. ¿Cuál de los siguientes enunciados no es congruente con la información dada? *a*) La vida media de la reacción disminuye a medida que la concentración inicial aumenta. *b*) Una gráfica de ln $[A]_t$ contra *t* produce una línea recta. *c*) Duplicar la concentración de A cuadruplica la rapidez.

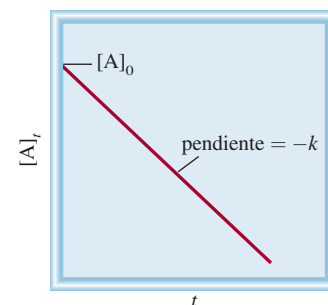
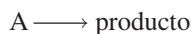



Figura 13.14 Gráfica de $[A]_t$ contra *t* para una reacción de orden cero. La pendiente de la recta es igual a $-k$.

Reacciones de orden cero

Las reacciones de primero y de segundo orden son los tipos de reacciones más conocidas. Las reacciones de orden cero son poco comunes. Para una reacción de orden cero

$$A \longrightarrow \text{producto}$$

la ley de rapidez está dada por

$$\text{rapidez} = k[A]^0 = k$$

Recuerde que cualquier número elevado a la potencia de cero es igual a uno.

Por tanto, la rapidez de una reacción de orden cero es una *constante*, independiente de la concentración de los reactivos. Mediante el cálculo, podemos demostrar que

$$[A]_t = -kt + [A]_0 \qquad (13.9)$$

La ecuación (13.9) es el resultado de

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = -k\int_0^t dt$$

La ecuación (13.9) tiene la forma de una ecuación lineal. Como muestra la figura 13.14, una gráfica de $[A]_t$ contra *t* forma una recta con una pendiente $= -k$ y una intersección de $y = [A]_0$.

QUÍMICA *en acción*

Determinación de la edad del Sudario de Turín

¿De qué manera determinan los científicos las edades de los objetos descubiertos en las excavaciones arqueológicas? Si un día alguien le ofrece un manuscrito que supuestamente data del año 1000 a.C., ¿cómo podría tener la certeza de su autenticidad? ¿Una momia encontrada en una pirámide de Egipto *verdaderamente* tendrá 3 000 años de antigüedad? ¿El llamado Sudario de Turín en realidad fue el manto mortuorio de Jesucristo? Por lo general, las respuestas a ésta y a otras preguntas similares se pueden encontrar mediante la aplicación de la cinética química y la *técnica de datación con radiocarbono*.

La atmósfera terrestre está siendo constantemente bombardeada por rayos cósmicos de una energía con gran poder de penetración. Estos rayos, que se originan en el espacio exterior, están constituidos por electrones, neutrones y núcleos atómicos. Una de las reacciones importantes que se presentan entre la atmósfera y los rayos cósmicos es la captura de neutrones por el nitrógeno atmosférico (el isótopo nitrógeno-14) para producir el isótopo radiactivo carbono-14 e hidrógeno. Estos átomos de carbono, que son inestables, forman finalmente $^{14}CO_2$, el cual se mezcla con el dióxido de carbono común ($^{12}CO_2$) que hay en el aire. Al desintegrarse el isótopo de carbono-14, emite partículas β (electrones). La rapidez de la desintegración (medida por el número de electrones emitidos por segundo) obedece a la cinética de primer orden. En el estudio de la desintegración radiactiva se acostumbra escribir la ley de rapidez como

$$\text{rapidez} = kN$$

donde k es la constante de rapidez de primer orden y N es el número de núcleos de ^{14}C presentes. La vida media de la desintegración, $t_{\frac{1}{2}}$, es de 5.73×10^3 al año, de manera que la ecuación (13.6) se puede escribir como sigue:

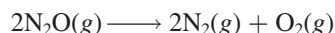
El Sudario de Turín. Durante generaciones se ha suscitado una controversia acerca de si el sudario, una pieza de lino que presenta la imagen de un hombre, fue el manto mortuorio de Jesucristo. La edad del sudario ha sido determinada mediante la datación con radiocarbono.

Para calcular la vida media de una reacción de orden cero, establecemos $[A]_t = [A]_0/2$ en la ecuación (13.9) y obtenemos

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2k} \tag{13.10}$$

Muchas de las reacciones de orden cero conocidas tienen lugar sobre una superficie metálica. Un ejemplo es la descomposición del óxido nitroso (N_2O) en nitrógeno y oxígeno en presencia del platino (Pt):

Tenga presente que $[A]_0$ y $[A]_t$ en la ecuación (13.9) se refiere a la concentración de N_2O en la fase gaseosa.

$$2N_2O(g) \longrightarrow 2N_2(g) + O_2(g)$$

Cuando todos los sitios de unión en el Pt están ocupados, la rapidez se vuelve constante sin importar la cantidad de N_2O presente en la fase gaseosa. Como veremos en la sección 13.6, otra reacción de orden cero es la catálisis enzimática.

Las reacciones de tercer orden y mayores son muy complejas y no se presentan en este libro. En la tabla 13.3 se resume la cinética de las reacciones de primer orden y de segundo

$$k = \frac{0.693}{5.73 \times 10^3 \text{ año}} = 1.21 \times 10^{-4} \text{ año}^{-1}$$

Los isótopos de carbono-14 entran en la biosfera donde las plantas toman el dióxido de carbono para la fotosíntesis. Los animales se alimentan con las plantas y exhalan carbono-14 como CO_2. Finalmente, el carbono-14 participa en muchos aspectos del ciclo del carbono. El ^{14}C que se pierde por desintegración radiactiva se renueva constantemente a partir de la producción de nuevos isótopos en la atmósfera. En este proceso de desintegración-renovación se establece un equilibrio dinámico donde la proporción de ^{14}C a ^{12}C permanece constante en la materia viviente. Pero cuando una planta o un animal mueren, el isótopo de carbono-14 en él ya no se renueva, de manera que la proporción disminuye debido a la desintegración del ^{14}C. Este mismo cambio ocurre con los átomos de carbono atrapados en el carbón, en el petróleo o en la madera preservada en el subsuelo, y por supuesto, en las momias egipcias. Después de varios años, hay proporcionalmente menos núcleos de ^{14}C en una momia que en una persona viva.

En 1955, Willard F. Libby† sugirió que este hecho podría utilizarse para estimar el periodo en que el isótopo de carbono-14 de un espécimen determinado ha seguido desintegrándose sin renovarse. Si se ordena la ecuación (13.3), podemos escribir

$$\ln \frac{N_0}{N_t} = kt$$

donde N_0 y N_t son el número de núcleos de ^{14}C presentes a $t = 0$ y $t = t$, respectivamente. Debido a que la rapidez de desintegración es directamente proporcional al número de núcleos de ^{14}C presentes, la ecuación anterior se puede reescribir como

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{N_0}{N_t}$$

$$= \frac{1}{1.21 \times 10^{-4} \text{ año}^{-1}} \ln \frac{\text{rapidez de decaimiento a } t = 0}{\text{rapidez de decaimiento a } t = t}$$

$$= \frac{1}{1.21 \times 10^{-4} \text{ año}^{-1}} \ln \frac{\text{rapidez de decaimiento en una muestra reciente}}{\text{rapidez de decaimiento en una muestra antigua}}$$

Una vez que conocemos el valor de k y de las rapideces de desintegración para la muestra reciente y la muestra antigua, podemos calcular t, que es la edad de la muestra antigua. Esta ingeniosa técnica está basada en una idea muy simple. Su éxito depende de la exactitud con que se pueda medir la rapidez de decaimiento. En muestras recientes, la proporción $^{14}C/^{12}C$ es cercana a $1/10^{12}$, de manera que el equipo utilizado para medir la desintegración radiactiva debe ser muy sensible. La precisión es más difícil con muestras más antiguas debido a que contienen menos núcleos de ^{14}C. Sin embargo, la datación con radiocarbono se ha convertido en una herramienta de gran valor para estimar la edad de piezas arqueológicas, pinturas y otros objetos que tienen una antigüedad de 1 000 a 50 000 años.

Una reciente aplicación importante de la datación con radiocarbono fue la determinación de la edad del Sudario de Turín. En 1988, tres laboratorios de Europa y Estados Unidos, que trabajaron en muestras de menos de 50 mg del Sudario, demostraron cada uno por su parte, mediante la datación con carbono-14, que el sudario correspondía al periodo entre los años 1260 d.C. y 1390 d.C. Por tanto, el Sudario no pudo haber sido la manta mortuoria de Jesucristo.

† Willard Frank Libby (1908-1980). Químico estadounidense. Recibió el premio Nobel de Química en 1960 por su trabajo acerca de la datación con carbono radiactivo.

orden. La sección de Química en acción de la página 580 describe la aplicación de la cinética química para calcular la antigüedad de los objetos.

TABLA 13.3 Resumen de la cinética de las reacciones de orden cero, de primero y de segundo orden

Orden	Ley de rapidez	Ecuación de tiempo *vs.* concentración	Vida media
0	rapidez $= k$	$[A]_t = -kt + [A]_0$	$\frac{[A]_0}{2k}$
1	rapidez $= k[A]$	$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$	$\frac{0.693}{k}$
2†	rapidez $= k[A]^2$	$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$	$\frac{1}{k[A]_0}$

† A ⟶ producto.

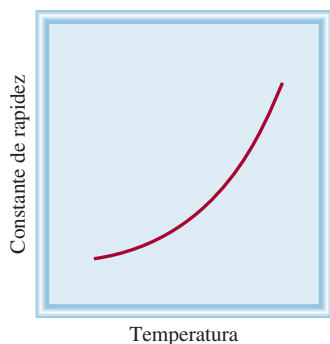



Figura 13.15 Dependencia de la constante de rapidez respecto de la temperatura. Las constantes de rapidez de la mayor parte de las reacciones se incrementan con el aumento de la temperatura.

13.4 Constantes de rapidez y su dependencia de la energía de activación y de la temperatura

Con muy pocas excepciones, la rapidez de las reacciones aumenta al incrementar la temperatura. Por ejemplo, el tiempo que se requiere para cocer un huevo en agua es mucho menor si la "reacción" se lleva a cabo a 100°C (unos 10 min) que a 80°C (cerca de 30 min). Por lo contrario, una forma efectiva de conservar alimentos consiste en almacenarlos a temperaturas bajo cero, para que disminuya la rapidez de descomposición bacteriana. En la figura 13.15 se ilustra un ejemplo típico de la relación entre la constante de rapidez de una reacción y la temperatura. Para explicar este comportamiento es necesario preguntarnos cómo se inician las reacciones.

La teoría de las colisiones en la cinética química

La teoría cinética molecular de los gases (página 201) establece que las moléculas de los gases chocan frecuentemente unas con otras. Por tanto, parece lógico suponer, y en general es cierto, que las reacciones químicas son resultado de las colisiones entre las moléculas de los reactivos. En términos de la *teoría de las colisiones* de la cinética química, es de esperar que la rapidez de una reacción sea directamente proporcional al número de colisiones moleculares por segundo o a la frecuencia de las colisiones moleculares:

$$\text{rapidez} \propto \frac{\text{número de colisiones}}{\text{s}}$$

Esta sencilla relación explica la dependencia de la rapidez de reacción con la concentración.

Considere la reacción de moléculas de A con moléculas de B para formar algún producto. Suponga que cada molécula del producto se forma a partir de la combinación directa de una molécula de A con una molécula de B. Si se duplicase la concentración de A, el número de colisiones A-B también se duplicaría, porque para cualquier volumen determinado existiría el doble de moléculas de A que podrían chocar con las moléculas de B (figura 13.16). Como consecuencia, la rapidez aumentaría por un factor de 2. De manera semejante, al duplicar la concentración de las moléculas de B, la rapidez aumentaría al doble. Entonces, la ley de rapidez puede expresarse como

$$\text{rapidez} = k[\text{A}][\text{B}]$$

La reacción es de primer orden tanto para A como para B y obedece a una cinética de segundo orden.

Figura 13.16 Dependencia del número de colisiones con la concentración. Aquí consideraremos sólo las colisiones A-B, las cuales puedan conducir a la formación de productos. *a*) Existen cuatro colisiones posibles entre dos moléculas A y dos moléculas B. *b*) Al duplicar el número de cualquier tipo de molécula (pero no de ambas), el número de colisiones se incrementa a ocho. *c*) Al duplicar tanto las moléculas de A como las de B, el número de colisiones se incrementa a dieciséis. En cada caso, la colisión entre una esfera roja y una gris sólo se puede contar una vez.

La teoría de las colisiones es intuitiva, pero la relación entre la rapidez y las colisiones moleculares es más complicada de lo que podría esperarse. Según la teoría de las colisiones siempre hay una reacción cuando chocan las moléculas de A y B. Sin embargo, no todas las colisiones permiten que la reacción proceda. Los cálculos basados en la teoría cinética molecular muestran que a presiones y temperaturas normales (1 atm y 298 K), se presentan alrededor de 1×10^{27} colisiones binarias (colisiones entre dos moléculas) en un volumen de 1 mL cada segundo en fase gaseosa. En los líquidos hay todavía más colisiones por segundo. Si cada colisión binaria condujera a un producto, la mayoría de las reacciones se completaría de manera casi instantánea. En la práctica, encontramos que las rapideces de las reacciones varían mucho. Esto significa que, en muchos casos, las colisiones por sí mismas no garantizan que se lleve a cabo una reacción.

Cualquier molécula en movimiento posee energía cinética; cuanto más rápido se mueve, su energía cinética es mayor. Pero una molécula que se mueve rápidamente no se romperá en fragmentos por sí misma. Para reaccionar, debe chocar con otra molécula. Cuando las moléculas chocan, parte de su energía cinética se convierte en energía vibracional. Si la energía cinética inicial es grande, las moléculas que chocan vibrarán tan fuerte que se romperán algunos de los enlaces químicos. Esta fractura del enlace es el primer paso hacia la formación del producto. Si la energía cinética inicial es pequeña, las moléculas prácticamente rebotarán intactas. En términos energéticos, se dice que existe una energía mínima de choque por debajo

Figura 13.17 Perfiles de energía potencial para reacciones *a*) exotérmicas y *b*) endotérmicas. Estas gráficas muestran el cambio de energía potencial conforme los reactivos A y B se convierten en los productos C y D. El complejo activado ($AB^{\ddagger}$) es una especie altamente inestable con alta energía potencial. La energía de activación está definida por la reacción en el sentido de izquierda a derecha, tanto en *a*) como en *b*). Observe que los productos C y D son más estables que los reactivos en *a*) y menos estables que los reactivos en *b*).

de la cual no habrá cambio alguno después del choque. Si no está presente esta energía, las moléculas permanecen intactas y no habrá cambios por la colisión.

Suponemos que para que ocurra una reacción, las moléculas que chocan deben tener energía cinética total igual o mayor que la ***energía de activación*** (***E_a***), que es *la mínima cantidad de energía que se requiere para iniciar una reacción química*. Cuando las moléculas chocan, forman un ***complejo activado*** (también denominado ***estado de transición***), *que es una especie transitoria formada por las moléculas de los reactivos como resultado de una colisión, antes de que formen el producto*.

En la figura 13.17 se muestran dos perfiles diferentes de energía potencial para la reacción

$$A + B \longrightarrow AB^{\ddagger} \longrightarrow C + D$$

donde $AB^{\ddagger}$ denota un complejo activado formado por la colisión entre A y B. Si los productos son más estables que los reactivos, la reacción se verá acompañada por liberación de calor, es decir, la reacción es exotérmica (figura 13.17*a*). Por otra parte, si los productos son menos estables que los reactivos, la mezcla de reacción absorberá calor de los alrededores y tendremos una reacción endotérmica (figura 13.17*b*). En ambos casos trazamos una gráfica de energía potencial del sistema reaccionante contra el avance de la reacción. Cualitativamente, estas gráficas muestran los cambios de energía potencial a medida que los reactivos se van convirtiendo en productos.

Podemos pensar en la energía de activación como una barrera que evita que reaccionen las moléculas menos energéticas. Debido a que en una reacción común el número de moléculas reactivas es muy grande, la rapidez, y por tanto la energía cinética de las moléculas, varía mucho. En general, sólo una pequeña fracción de las moléculas que chocan, las que se mueven más rápido, tienen suficiente energía cinética como para superar la energía de activación. Estas moléculas pueden participar, entonces, en la reacción. Ahora es posible explicar el aumento en la rapidez (o la constante de rapidez) con la temperatura: la rapidez de las moléculas obedece a la distribución de Maxwell que se muestra en la figura 5.17. Compare la distribución de las rapideces a dos temperaturas diferentes. Debido a que a mayor temperatura están presentes más moléculas con mayor energía, la rapidez de formación del producto también es mayor a más alta temperatura.

La ecuación de Arrhenius

La dependencia de la constante de rapidez de una reacción con respecto de la temperatura se expresa mediante la siguiente ecuación, conocida como la *ecuación de Arrhenius*:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \tag{13.11}$$

donde E_a es la energía de activación de la reacción (en kJ/mol), R es la constante de los gases (8.314 J/K · mol), T es la temperatura absoluta y e es la base de la escala de los logaritmos naturales (ver el apéndice 4). La cantidad A representa la frecuencia de las colisiones y se llama factor de frecuencia. Se puede tratar como una constante para un sistema de reacción determinado en un amplio intervalo de temperatura. La ecuación (13.11) muestra que la constante de rapidez es directamente proporcional a A, y por tanto a la frecuencia de las colisiones. Además, debido al signo negativo asociado al exponente E_a/RT, la constante de rapidez disminuye cuando aumenta la energía de activación y aumenta con el incremento de la temperatura. Esta ecuación se expresa de una forma más útil aplicando el logaritmo natural en ambos lados:

$$\ln k = \ln Ae^{-E_a/RT}$$

o

$$\ln k = \text{In } A - \frac{E_a}{RT} \qquad (13.12)$$

La ecuación (13.12) se ordena como la ecuación de una recta:

$$\begin{array}{ccccccc} \ln k & = & \left(-\frac{E_a}{R}\right) & \left(\frac{1}{T}\right) & + & \ln A \\ \updownarrow & & \updownarrow & \updownarrow & & \updownarrow \\ y & = & m & x & + & b \end{array} \qquad (13.13)$$

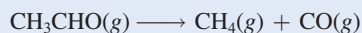
Así pues, una gráfica de ln k contra $1/T$ da una línea recta cuya pendiente m es igual a $-E_a/R$ y cuya intersección b con la ordenada (el eje y) es ln A.

En el ejemplo 13.8 se demuestra un método gráfico para determinar la energía de activación de una reacción.

$CH_3CHO \longrightarrow CH_4 + CO$

EJEMPLO 13.8

Las constantes de rapidez para la descomposición del acetaldehído

$$CH_3CHO(g) \longrightarrow CH_4(g) + CO(g)$$

se midieron a cinco temperaturas diferentes. Los datos se presentan en la tabla. Trace una gráfica de ln k contra $1/T$ y determine la energía de activación (en kJ/mol) para la reacción. Observe que la reacción es de orden "$\frac{3}{2}$" en relación con CH_3CHO, por lo que k tiene como unidades $1/M^{\frac{1}{2}} \cdot$ s.

k ($1/M^{\frac{1}{2}} \cdot$ s)	T (K)
0.011	700
0.035	730
0.105	760
0.343	790
0.789	810

Estrategia Considere la ecuación de Arrhenius escrita como una ecuación lineal

$$\ln k = \left(-\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \ln A$$

La gráfica de ln k contra $1/T$ (y contra x) forma una línea recta con una pendiente igual a $-E_a/R$. Por tanto, la energía de activación se puede determinar a partir de la pendiente de la gráfica.

(*continúa*)

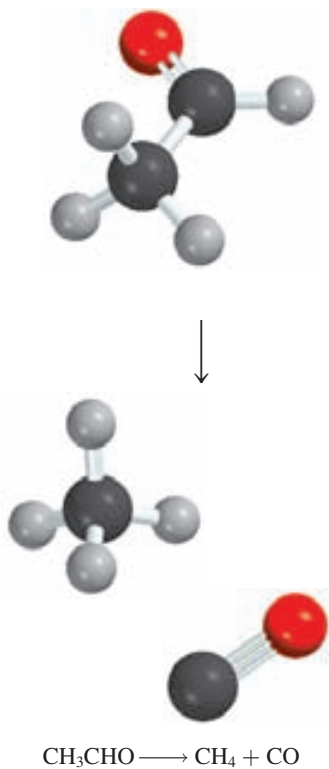
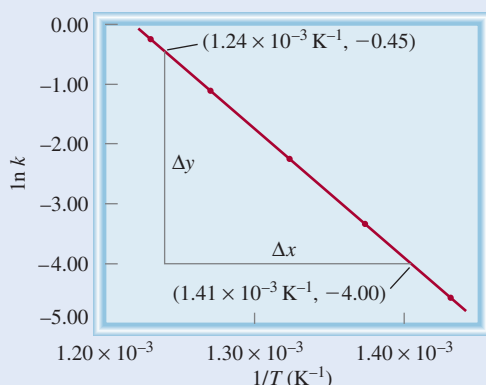



Figura 13.18 Diagrama de ln k contra $1/T$. La pendiente de la recta es igual a $-E_a/R$.

Solución Primero convertimos los datos en la siguiente tabla

ln k	$1/T$ (K^{-1})
−4.51	1.43×10^{-3}
−3.35	1.37×10^{-3}
−2.254	1.32×10^{-3}
−1.070	1.27×10^{-3}
−0.237	1.23×10^{-3}

La gráfica de estos datos se muestra en la figura 13.18. La pendiente de la recta se calcula a partir de dos pares de coordenadas:

$$\text{pendiente} = \frac{-4.00 - (-0.45)}{(1.41 - 1.24) \times 10^{-3}\ \text{K}^{-1}} = -2.09 \times 10^4\ \text{K}$$

A partir de la forma lineal de la ecuación (13.13) tenemos

$$\text{pendiente} = -\frac{E_a}{R} = -2.09 \times 10^4\ \text{K}$$

$$E_a = (8.314\ \text{J/K} \cdot \text{mol})(2.09 \times 10^4\ \text{K})$$

$$= 1.74 \times 10^5\ \text{J/mol}$$

$$= 1.74 \times 10^2\ \text{kJ/mol}$$

Verificación Es importante observar que, a pesar de que la constante de rapidez tiene las unidades $1/M^{\frac{1}{2}} \cdot$ s, la cantidad ln k no tiene unidades (no es posible obtener el logaritmo de una unidad).

Problema similar: 13.37.

Ejercicio de práctica La constante de rapidez de segundo orden de la descomposición del óxido nitroso (N_2O) en una molécula de nitrógeno y un átomo de oxígeno se ha medido a diferentes temperaturas:

k ($1/M \cdot$ s)	t (°C)
1.87×10^{-3}	600
0.0113	650
0.0569	700
0.244	750

Determine gráficamente la energía de activación para la reacción.

Una ecuación que relaciona las constantes de rapidez k_1 y k_2 a las temperaturas T_1 y T_2 puede utilizarse para calcular la energía de activación o para encontrar la constante de rapidez

a otra temperatura, si se conoce la energía de activación. Para obtener dicha ecuación empezamos con la (13.12):

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}$$

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

Al restar $\ln k_2$ de $\ln k_1$, se tiene

$$\ln k_1 - \ln k_2 = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}\right) \quad (13.14)$$

En el ejemplo 13.9 se muestra el uso de la ecuación que acabamos de obtener.

EJEMPLO 13.9

La constante de rapidez de una reacción de primer orden es 3.46×10^{-2} s^{-1} a 298 K. ¿Cuál es la constante de rapidez a 350 K si la energía de activación para la reacción es de 50.2 kJ/mol?

Estrategia Una forma modificada de la ecuación de Arrhenius relaciona dos constantes a dos temperaturas diferentes [vea la ecuación (13.14)]. Asegúrese de que las unidades R y E_a sean congruentes.

Solución Los datos son

$$k_1 = 3.46 \times 10^{-2}\ s^{-1} \qquad k_2 = ?$$
$$T_1 = 298\ K \qquad T_2 = 350\ K$$

Sustituyendo en la ecuación (13.14)

$$\ln \frac{3.46 \times 10^{-2}\ s^{-1}}{k_2} = \frac{50.2 \times 10^3\ J/mol}{8.314\ J/K \cdot mol}\left[\frac{298\ K - 350\ K}{(298\ K)(350\ K)}\right]$$

Convertimos E_a en unidades de J/mol para que coincidan con las unidades de R. Al resolver la ecuación, se tiene

$$\ln \frac{3.46 \times 10^{-2}\ s^{-1}}{k_2} = -3.01$$

$$\frac{3.46 \times 10^{-2}\ s^{-1}}{k_2} = e^{-3.01} = 0.0493$$

$$k_2 = 0.702\ s^{-1}$$

Verificación Se espera que la constante de rapidez sea más grande a mayor temperatura. Por tanto, la respuesta resulta razonable.

Problema similar: 13.40.

Ejercicio de práctica La constante de rapidez de primer orden para la reacción del cloruro de metilo (CH_3Cl) con agua para producir metanol (CH_3OH) y ácido clorhídrico (HCl) es 3.32×10^{-10} s^{-1} a 25°C. Calcule la constante de rapidez a 40°C si la energía de activación es de 116 kJ/mol.

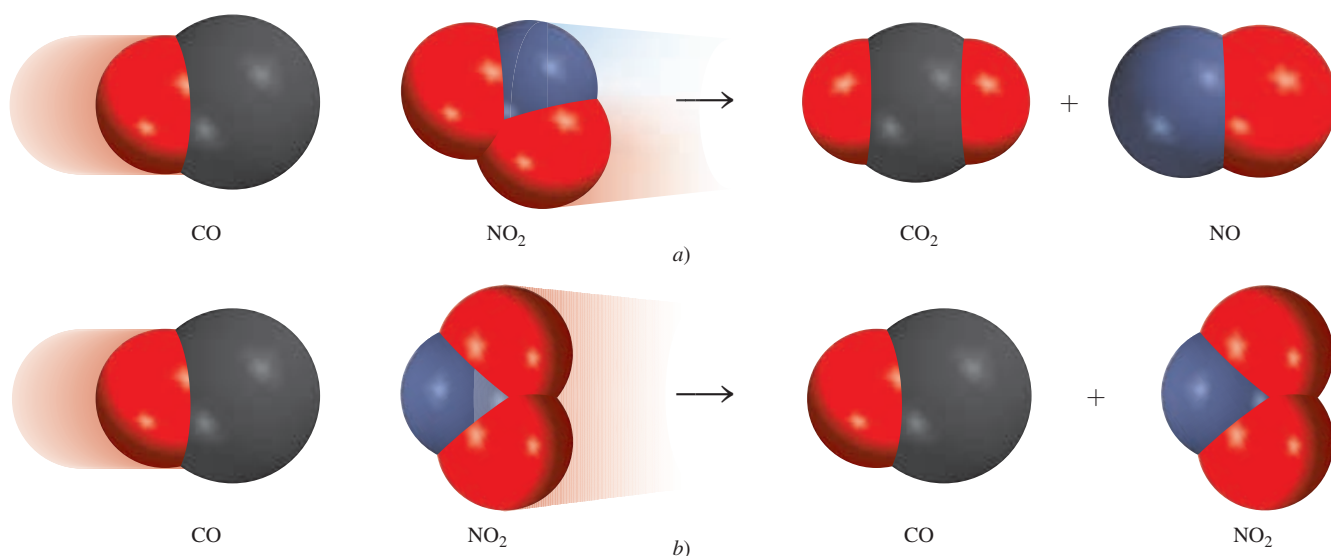



Figura 13.19 Las orientaciones moleculares mostradas en *a*) son eficaces y probablemente generarán nuevos productos. Las orientaciones mostradas en *b*) son ineficaces y no producirán productos.

Para las reacciones sencillas (por ejemplo, reacciones entre átomos) se iguala el factor de frecuencia (A) en la ecuación de Arrhenius, con la frecuencia de las colisiones entre las especies reactivas. Para reacciones más complejas también debemos considerar el "factor de orientación", es decir, cómo se orientan unas con otras las moléculas reactivas. La reacción entre el monóxido de carbono (CO) y el dióxido de nitrógeno (NO_2) para formar dióxido de carbono (CO_2) y óxido nítrico (NO) ilustran este punto:

$$CO(g) + NO_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + NO(g)$$

Esta reacción es más favorable cuando las moléculas reaccionantes se acercan entre sí de acuerdo con lo que se muestra en la figura 13.19*a*). De lo contrario, se forman pocos productos o ninguno [figura 13.19*b*)]. Para cuantificar el factor de orientación, se modifica la ecuación (13.11) de la manera siguiente:

$$k = pAe^{-E_a/RT} \qquad (13.15)$$

donde p es el factor de orientación. El factor de orientación es una cantidad desprovista de unidades; su valor va de 1 para reacciones que involucran átomos como $I + I \longrightarrow I_2$ a 10^{-6} o menos para reacciones que involucran moléculas.

Revisión de conceptos

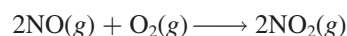
a) ¿Qué deduce acerca de la magnitud de la energía de activación de una reacción si su constante de rapidez cambia de manera apreciable con un pequeño cambio en la temperatura?

b) Si una reacción ocurre cada vez que dos moléculas reaccionantes colisionan, ¿qué deduce acerca de su factor de orientación y de su energía de activación?

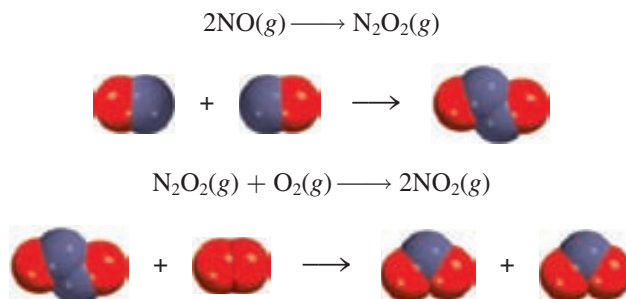
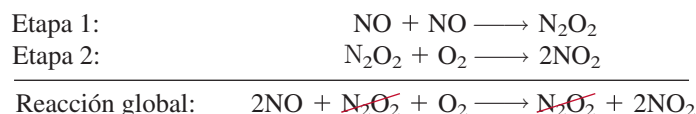
13.5 Mecanismos de reacción

Como mencionamos con anterioridad, una ecuación química global balanceada no indica mucho con respecto de cómo se lleva a cabo la reacción. En muchos casos, sólo representa la suma de varias ***etapas elementales*** o *reacciones elementales, una serie de reacciones sencillas que representan el avance de la reacción global a nivel molecular*. El término que se utiliza *para la secuencia de etapas elementales que conducen a la formación del producto* es el ***mecanismo de reacción***. El mecanismo de reacción es comparable con la ruta que se sigue durante un viaje; la ecuación química global sólo especifica el origen y el destino.

Como ejemplo de un mecanismo de reacción, considere la reacción entre óxido nítrico y oxígeno:

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

Sabemos que los productos no se forman directamente como resultado de la colisión de dos moléculas de NO con una molécula de O_2 porque se ha detectado la presencia de N_2O_2 durante el curso de la reacción. Supongamos que la reacción en realidad se lleva a cabo en dos etapas elementales, como sigue:

$$2NO(g) \longrightarrow N_2O_2(g)$$

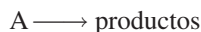
$$N_2O_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

En la primera etapa elemental, dos moléculas de NO chocan para formar una molécula de N_2O_2. Después sigue la reacción entre N_2O_2 y O_2 para formar dos moléculas de NO_2. La ecuación química global, que representa el cambio total, está dada por la suma de las etapas elementales:

La suma de las etapas elementales debe dar como resultado la ecuación global balanceada.

Etapa 1:	$NO + NO \longrightarrow N_2O_2$
Etapa 2:	$N_2O_2 + O_2 \longrightarrow 2NO_2$
Reacción global:	$2NO + \cancel{N_2O_2} + O_2 \longrightarrow \cancel{N_2O_2} + 2NO_2$

Las especies como N_2O_2 se llaman ***intermediarios*** porque *aparecen en el mecanismo de la reacción (es decir, en las etapas elementales) pero no en la ecuación global balanceada*. Recuerde que un intermediario siempre se forma en una etapa elemental inicial y se consume en una posterior.

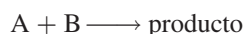
La ***molecularidad de una reacción*** es *el número de moléculas que reaccionan en una etapa elemental*. Estas moléculas pueden ser las mismas o diferentes. Cada una de las etapas elementales estudiadas es una ***reacción bimolecular***, *una etapa elemental que implica dos moléculas*. Un ejemplo de una ***reacción unimolecular***, *una etapa elemental en la que sólo participa una molécula reaccionante*, es la conversión de ciclopropano en propeno, estudiada en el ejemplo 13.4. Se conocen muy pocas ***reacciones termoleculares***, *reacciones donde participan tres moléculas en una etapa elemental*, debido a que el encuentro simultáneo de tres moléculas es mucho menos probable que una colisión bimolecular.

Las leyes de rapidez y las etapas elementales

El conocimiento de las etapas elementales de una reacción permite deducir la ley de rapidez. Suponga que tenemos la siguiente reacción elemental:

$$\text{A} \longrightarrow \text{productos}$$

Debido a que sólo hay una molécula presente, se trata de una reacción unimolecular. Cuanto mayor sea el número de moléculas de A presentes, mayor será la rapidez de formación del producto. Entonces, la rapidez de una reacción unimolecular es directamente proporcional a la concentración de A, es decir, es de primer orden respecto de A:

$$\text{rapidez} = k[\text{A}]$$

Para una reacción elemental bimolecular, que involucra a las moléculas de A y B

$$\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{producto}$$

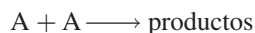
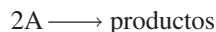
la rapidez de formación del producto depende de la frecuencia con que choquen A y B, lo que a su vez depende de las concentraciones de A y B. Entonces, la rapidez se expresa como

$$\text{rapidez} = k[\text{A}][\text{B}]$$

De igual manera, para una reacción elemental bimolecular del tipo

$$\text{A} + \text{A} \longrightarrow \text{productos}$$

o

$$2\text{A} \longrightarrow \text{productos}$$

la rapidez se convierte en

$$\text{rapidez} = k[\text{A}]^2$$

Advierta que la ley de rapidez puede ser escrita directamente a partir de los coeficientes de una etapa elemental.

Los ejemplos anteriores muestran que en una reacción elemental el orden de reacción respecto de cada reactivo es igual a su coeficiente estequiométrico en la ecuación química de esa etapa. En general, no es posible decir a simple vista, a partir de una ecuación balanceada, si la reacción ocurre tal como se muestra o en una serie de etapas. Esto se determina en el laboratorio.

Cuando estudiamos una reacción que tiene más de una etapa elemental, la ley de rapidez para el proceso global está dada por el ***paso determinante de la reacción***, que es *la etapa más lenta de la secuencia de etapas que conducen a la formación del producto*.

Una analogía para el paso determinante de la reacción sería el flujo del tránsito en una carretera estrecha. Suponiendo que los automóviles no pueden rebasarse en dicha carretera, la rapidez a la cual viaja un automóvil dependerá del que se mueva más lento.

Los estudios experimentales de los mecanismos de reacción inician con la recolección de datos (mediciones de rapidez). A continuación analizamos los datos para la determinación de la constante de rapidez y del orden de una reacción, y también expresamos la ley de rapidez. Por último, sugerimos un posible mecanismo para la reacción, en términos de etapas elementales (figura 13.20). Las etapas elementales deben satisfacer dos requisitos:

Figura 13.20 Secuencia de pasos en el estudio de un mecanismo de reacción.

Figura 13.21 La descomposición del peróxido de hidrógeno está catalizada por el ion yoduro. Se agregaron algunas gotas de un jabón líquido a la disolución para exagerar el desprendimiento de oxígeno gaseoso. (Algunos de los iones yoduro se oxidan para formar yodo molecular, el cual a su vez reacciona con los iones yoduro para formar el ion triyoduro, I_3^-, de color café).

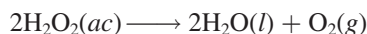
- La suma de las etapas elementales debe dar la ecuación global balanceada para la reacción.
- El paso determinante de la reacción debe predecir la misma ley de rapidez que la que se determina de manera experimental.

Recuerde que para proponer (y sustentar) el esquema de una reacción (el mecanismo) debe detectarse la presencia de alguno o algunos intermediarios formados en una o más de las etapas elementales.

La descomposición del peróxido de hidrógeno y la formación de yoduro de hidrógeno a partir de hidrógeno molecular y de yodo molecular muestran la forma de determinar un mecanismo de reacción, a partir de estudios experimentales.

Descomposición del peróxido de hidrógeno

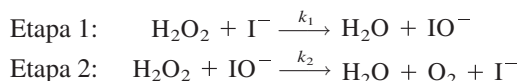
La descomposición del peróxido de hidrógeno está promovida por la presencia de iones yoduro (figura 13.21). La reacción global es

$$2H_2O_2(ac) \longrightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$$

Experimentalmente se encontró que la ley de rapidez es

$$\text{rapidez} = k[H_2O_2][I^-]$$

Por lo que la reacción es de primer orden tanto en relación con H_2O_2 como con I^-.

Puede inferirse que la descomposición de H_2O_2 no procede en una sola etapa elemental que corresponda a la ecuación global balanceada. Si así fuera, la reacción sería de segundo orden respecto de H_2O_2 (como resultado de la colisión de dos moléculas de H_2O_2). Además, el ion I^-, que no aparece en la ecuación global, aparece en la expresión de la ley de rapidez. ¿Cómo se explican estos hechos? Primero, podemos explicar la ley de rapidez observada suponiendo que la reacción se lleva a cabo en dos etapas elementales independientes, cada una de las cuales es bimolecular:

$$\text{Etapa 1:} \quad H_2O_2 + I^- \xrightarrow{k_1} H_2O + IO^-$$
$$\text{Etapa 2:} \quad H_2O_2 + IO^- \xrightarrow{k_2} H_2O + O_2 + I^-$$

Si, además, suponemos que la etapa 1 es el paso determinante de la reacción, entonces la rapidez de la reacción se determina a partir de la primera etapa solamente:

$$\text{rapidez} = k_1[H_2O_2][I^-]$$

donde $k_1 = k$. Observe que el ion IO^- es un intermediario, ya que no aparece en la ecuación global balanceada. A pesar de que el ion I^- tampoco aparece en la ecuación global, el I^- difiere del IO^- en que el primero está presente tanto al inicio de la reacción como cuando se ha completado. La función del I^- es aumentar la rapidez de la reacción, es decir, es un *catalizador*. Discutiremos la catálisis en la sección 13.6. En la figura 13.22 se muestra el perfil de energía potencial para una reacción como la de la descomposición del H_2O_2. Podemos observar que la primera etapa, que es determinante de la reacción, tiene una energía de activación mayor que la segunda etapa. El intermediario, aunque es lo suficientemente estable para poder observarse, reacciona con rapidez para formar los productos.

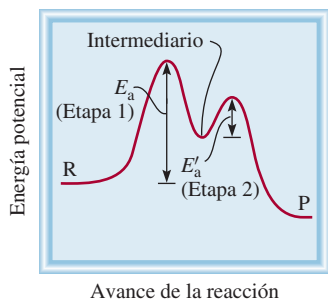
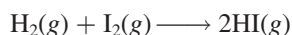



Figura 13.22 Perfil de energía potencial para una reacción de dos etapas en la cual la primera es el paso determinante de la reacción. R y P representan reactivos y productos, respectivamente.

La reacción del yoduro de hidrógeno

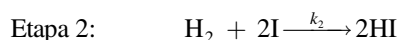
Un mecanismo de reacción típico es aquel que incluye por lo menos dos etapas elementales, la primera de las cuales es muy rápida, tanto en el sentido de izquierda a derecha de la reacción como en el inverso, comparada con la segunda etapa. Un ejemplo lo constituye la reacción entre hidrógeno molecular y yodo molecular, para producir yoduro de hidrógeno:

$$H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2HI(g)$$

Experimentalmente se encontró que la ley de rapidez es

$$\text{rapidez} = k[H_2][I_2]$$

Durante muchos años se pensó que la reacción ocurría tal como está escrita; es decir, que era una reacción bimolecular que requería una molécula de hidrógeno y una molécula de yodo, como se mostró en la página 590. Sin embargo, los químicos del decenio de 1960 encontraron que el mecanismo real es más complicado. Se propuso un mecanismo de dos etapas:

$$\text{Etapa 1:} \qquad I_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2I$$

$$\text{Etapa 2:} \qquad H_2 + 2I \xrightarrow{k_2} 2HI$$

donde k_1, k_{-1} y k_2 son las constantes de rapidez para las reacciones. Los átomos de I son los intermediarios en esta reacción.

$H_2 + I_2 \longrightarrow 2HI$

Cuando inicia la reacción, hay muy pocos átomos de I presentes. Pero a medida que se disocia el I_2, disminuye su concentración, en tanto que la de I aumenta. Por tanto, en la etapa 1, la rapidez de la reacción hacia la derecha disminuye, en tanto que la rapidez de la reacción en el sentido inverso aumenta. Muy pronto se igualan las dos rapideces y se establece un equilibrio químico. Debido a que las reacciones elementales de la etapa 1 son mucho más rápidas que las de la etapa 2, se alcanza el equilibrio antes de que ocurra una reacción significativa con el hidrógeno y por tanto éste persiste a través de la reacción.

El equilibrio químico se analizará en el capítulo 14.

En las condiciones de equilibrio de la etapa 1, la rapidez del proceso en el sentido de la reacción hacia la derecha es igual a la rapidez en el sentido inverso, es decir,

$$k_1[I_2] = k_{-1}[I]^2$$

o

$$[I]^2 = \frac{k_1}{k_{-1}}[I_2]$$

La rapidez de la reacción está dada por el paso lento, el paso determinante de la reacción, que es la etapa 2:

$$\text{rapidez} = k_2[H_2][I]^2$$

Al sustituir la expresión para $[I]^2$ en esta ley de rapidez, se obtiene

$$\begin{aligned}\text{rapidez} &= \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[H_2][I_2] \\ &= k[H_2][I_2]\end{aligned}$$

donde $k = k_1k_2/k_{-1}$. Como observamos, este mecanismo en dos etapas también proporciona la ley de rapidez correcta para la reacción. Esta concordancia, además de la presencia de los átomos de I como intermediarios, constituye una fuerte evidencia para sustentar a este mecanismo como el correcto.

Por último, observamos que no todas las reacciones tienen un solo paso determinante de la reacción. Una reacción puede tener dos o más etapas igualmente lentas. En general, el análisis de la cinética de dichas reacciones es más complicado.

El ejemplo 13.10 se refiere al estudio del mecanismo de una reacción relativamente sencilla.

EJEMPLO 13.10

Se cree que la descomposición del óxido nitroso (N_2O) en fase gaseosa se realiza a través de dos etapas elementales:

$$\text{Etapa 1:} \qquad N_2O \xrightarrow{k_1} N_2 + O$$

$$\text{Etapa 2:} \qquad N_2O + O \xrightarrow{k_2} N_2 + O_2$$

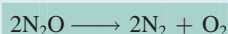
(*continúa*)

$2N_2O \longrightarrow 2N_2 + O_2$

Experimentalmente se encontró que la ley de rapidez es rapidez = $k[N_2O]$. *a*) Escriba una ecuación para la reacción global. *b*) Identifique los intermediarios. *c*) ¿Qué puede decirse acerca de las rapideces relativas de las etapas 1 y 2?

Estrategia *a*) Debido a que la reacción global puede descomponerse en etapas elementales, una vez que se conozcan éstas se podrá escribir la reacción global. *b*) ¿Cuáles son las características de un intermediario? ¿Aparece en la reacción global? *c*) ¿Qué determina cuál etapa elemental es la determinante de la reacción? ¿De qué manera sería útil el conocimiento del paso determinante de la reacción para escribir la ley de rapidez de una reacción?

Solución *a*) Al sumar las ecuaciones de las etapas 1 y 2 se obtiene la reacción global

$$2N_2O \longrightarrow 2N_2 + O_2$$

b) Debido a que en la primera etapa elemental se forma el átomo de O y no aparece en la ecuación global balanceada, éste se trata de un intermediario.

c) Si suponemos que la etapa 1 es el paso determinante de la reacción, entonces la rapidez de la reacción global estará dada por

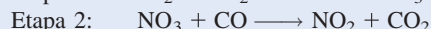
$$\text{rapidez} = k_1[N_2O]$$

y $k = k_1$.

Verificación La etapa 1 debe ser el paso determinante de la reacción debido a que la ley de rapidez escrita a partir de esta etapa coincide con la ley de rapidez experimentalmente determinada, es decir, rapidez = $k[N_2O]$.

Problema similar: 13.51.

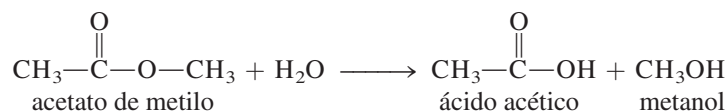
Ejercicio de práctica Se cree que la reacción entre NO_2 y CO para producir NO y CO_2 ocurre en dos etapas:

$$\text{Etapa 1:} \quad NO_2 + NO_2 \longrightarrow NO + NO_3$$
$$\text{Etapa 2:} \quad NO_3 + CO \longrightarrow NO_2 + CO_2$$

La ley de rapidez experimental es rapidez = $k[NO_2]^2$. *a*) Escriba la ecuación para la reacción global. *b*) Identifique el intermediario. *c*) ¿Qué puede decirse de las rapideces relativas de las etapas 1 y 2?

Sustentación experimental de los mecanismos de reacción

¿Cómo podemos sustentar si es correcto el mecanismo que se propone para una reacción en particular? En el caso de la descomposición del peróxido de hidrógeno se podría tratar de detectar la presencia de los iones IO^- por métodos espectroscópicos. La evidencia de su presencia confirmaría el esquema de la reacción. De manera similar, para la reacción del yoduro de hidrógeno, la detección de átomos de yodo confirmaría el mecanismo en dos etapas. Por ejemplo, el I_2 se disocia en átomos cuando se irradia con luz visible. Por tanto, podemos predecir que la formación de HI a partir de H_2 y de I_2 aumenta a medida que se eleva la intensidad de la luz, ya que así se incrementa la concentración de átomos de I. En efecto, esto es lo que se observa.

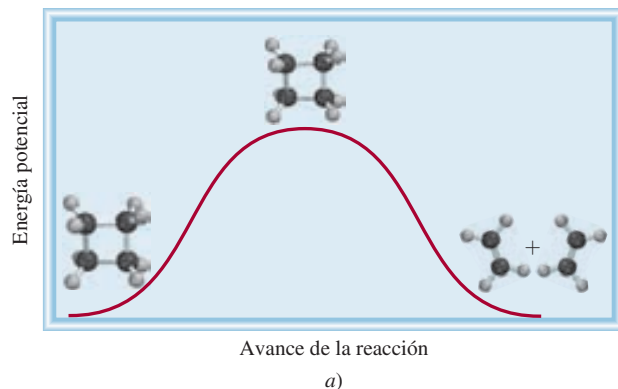
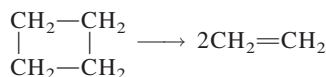
En otro caso, los químicos quisieron saber cuál enlace C—O se rompe durante la reacción entre el acetato de metilo y el agua, con el fin de entender mejor el mecanismo de la reacción

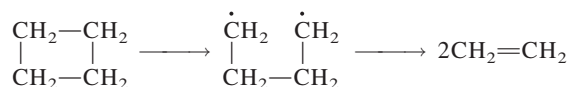
$$\underset{\text{acetato de metilo}}{CH_3{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}O{-}CH_3} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{ácido acético}}{CH_3{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}OH} + \underset{\text{metanol}}{CH_3OH}$$

QUÍMICA *en acción*

Femtoquímica

La capacidad de seguir reacciones químicas a nivel molecular ha sido una de las metas más perseguidas en química. Lograr esta meta significa que los químicos serán capaces de entender cuándo ocurre una reacción determinada, así como la dependencia de su rapidez con la temperatura y otros parámetros. Desde el punto de vista práctico, esta información ayudará a los químicos a controlar la rapidez de las reacciones y a incrementar los rendimientos. Una comprensión completa del mecanismo de reacción requiere un conocimiento detallado del complejo activado (también conocido como estado de transición). No obstante, el estado de transición es una especie con mucha energía que no se puede aislar debido a su tiempo de vida extremadamente corto.

La situación cambió en el decenio de 1980 cuando los químicos en el Instituto de Tecnología de California comenzaron a utilizar pulsos láser muy cortos para probar reacciones químicas. Debido a que los estados de transición sólo duran de 10 a 1 000 femtosegundos, los pulsos de láser necesarios para realizar pruebas debían ser extraordinariamente cortos. (1 femtosegundo, o 1 fs, es 1×10^{-15} s. Para apreciar qué tan corta es esta duración, considere que ¡hay tantos femtosegundos en un segundo como segundos en cerca de 32 millones de años!). Una de las reacciones estudiadas fue la descomposición del ciclobutano (C_4H_8) en etileno (C_2H_4). Hay dos mecanismos posibles. El primero es un proceso en una sola etapa en la cual dos enlaces carbono-carbono se rompen de manera concertada (simultánea) para formar el producto.

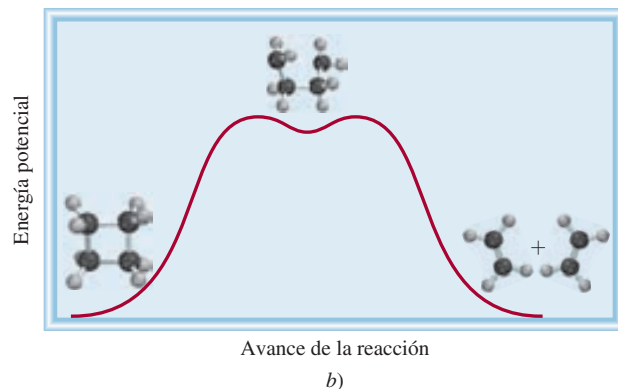
$$\begin{array}{l} CH_2{-}CH_2 \\ | \quad\quad\;\; | \\ CH_2{-}CH_2 \end{array} \longrightarrow 2CH_2{=}CH_2$$

El segundo mecanismo involucra dos etapas, con un intermediario

$$\begin{array}{l} CH_2{-}CH_2 \\ | \quad\quad\;\; | \\ CH_2{-}CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} \dot{C}H_2 \quad \dot{C}H_2 \\ | \quad\quad\;\; | \\ CH_2{-}CH_2 \end{array} \longrightarrow 2CH_2{=}CH_2$$

donde el punto representa un electrón no apareado.

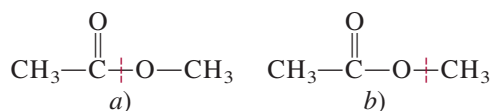
Los químicos del Cal Tech iniciaron la reacción con un bombeo de pulsos láser, que energiza el reactivo. El primer pulso de prueba golpea las moléculas unos pocos femtosegundos más tarde y es seguido por muchos miles más, aproximadamente cada 10 fs, durante la reacción. Cada pulso de prueba produce un espectro de absorción y los cambios en el espectro revelan el movimiento de la molécula y el estado de los enlaces químicos. En este sentido, los químicos estaban equipados de manera efectiva con una cámara que tenía un obturador con diferentes rapideces para capturar el progreso de la reacción. Los resultados muestran que el segundo mecanismo es el que se lleva a cabo. El tiempo de vida del intermediario es alrededor de 700 fs.

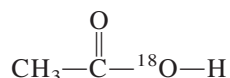
La técnica láser del femtosegundo se ha aplicado para dilucidar los mecanismos de muchas reacciones químicas y de procesos biológicos como la fotosíntesis y la visión. Ha creado una nueva área en la cinética química conocida como femtoquímica.

a)

b)

La descomposición del ciclobutano para formar dos moléculas de etileno puede realizarse en una de dos formas. *a*) La reacción procede mediante una sola etapa, la cual implica la ruptura de dos enlaces C—C simultáneamente. *b*) La reacción procede mediante dos etapas, con la formación de un intermediario de vida corta en el cual sólo un enlace se rompe. Hay solamente una pequeña barrera energética para que el intermediario continúe hasta los productos finales. El mecanismo correcto es *b*).

Las dos posibilidades son

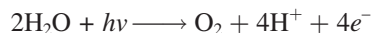
$$\underset{a)}{CH_3{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{+}O{-}CH_3} \qquad \underset{b)}{CH_3{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}O{+}CH_3}$$

Para distinguir entre los esquemas *a*) y *b*), los químicos utilizaron agua que contenía el isótopo de oxígeno-18, en vez del agua común (que contiene el isótopo oxígeno-16). Cuando se utilizó agua con oxígeno-18, sólo el ácido acético formado contenía oxígeno-18:

$$CH_3{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}{}^{18}O{-}H$$

Por tanto, la reacción debe haber ocurrido a través del esquema de ruptura de *a*), ya que el producto formado mediante el esquema *b*) retendría los dos átomos de oxígeno originales.

Otro ejemplo lo constituye la fotosíntesis, el proceso mediante el cual las plantas verdes producen glucosa a partir de dióxido de carbono y agua

$$6CO_2 + 6H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

Una pregunta que surgió en los estudios iniciales de la fotosíntesis fue si el oxígeno molecular provenía del agua, del dióxido de carbono, o de ambos. Al utilizar agua que contenía el isótopo oxígeno-18 se demostró que el oxígeno liberado provenía del agua y no del dióxido de carbono, ya que el O_2 contenía sólo isótopos de ^{18}O. Este resultado confirmó el mecanismo de que las moléculas de agua "se rompen" por acción de la luz:

$$2H_2O + h\nu \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$$

donde $h\nu$ representa la energía de un fotón. Los fotones y los electrones se utilizan para que se lleven a cabo reacciones que son desfavorables energéticamente, pero que son necesarias para el crecimiento y las funciones de las plantas.

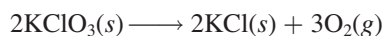
Estos ejemplos proporcionan cierta idea de cómo los químicos deben tener inventiva para estudiar los mecanismos de reacción. Sin embargo, para reacciones complejas es casi imposible probar el hecho de que un mecanismo en particular sea el único.

13.6 Catálisis

Un incremento en la temperatura también aumenta la rapidez de la reacción. Sin embargo, a mayor temperatura, los productos formados pueden experimentar otras reacciones y por tanto reducir el rendimiento.

Como vimos antes, en la descomposición del peróxido de hidrógeno la rapidez de reacción depende de la concentración de iones yoduro I^- a pesar de que no aparecen en la ecuación global. Se mencionó que el I^- actúa como catalizador para la reacción. Un ***catalizador*** es *una sustancia que aumenta la rapidez de una reacción mediante la disminución de la energía de activación*. Lo hace mediante la trayectoria alternativa de una reacción. El catalizador puede reaccionar para formar un intermediario con el reactivo, pero se regenera en alguna de las etapas subsiguientes, por lo que no se consume en la reacción.

En la preparación de oxígeno molecular en el laboratorio, se calienta una muestra de clorato de potasio, como se muestra en la figura 4.13*b*). La reacción es

$$2KClO_3(s) \longrightarrow 2KCl(s) + 3O_2(g)$$

Sin embargo, este proceso de descomposición térmica es muy lento en ausencia de un catalizador. La rapidez de descomposición puede aumentarse drásticamente agregando una pequeña cantidad del catalizador dióxido de manganeso(IV) (MnO_2), un polvo de color negro. Al

final de la reacción es posible recuperar todo el MnO_2, de la misma manera que todos los iones I^- permanecen después de la descomposición del H_2O_2.

Un catalizador acelera una reacción al proporcionar una serie de etapas elementales con cinéticas más favorables que las que existen en su ausencia. A partir de la ecuación (13.11) sabemos que la constante de rapidez k (y por tanto la rapidez) de una reacción depende del factor de frecuencia A y de la energía de activación E_a; cuanto mayor sea A, o menor E_a, mayor será la rapidez. En muchos casos, un catalizador aumenta la rapidez disminuyendo la energía de activación de una reacción.

Para ampliar la analogía del tránsito, la adición de un catalizador puede compararse con la construcción de un túnel a través de una montaña para comunicar dos poblaciones que antes estaban unidas por medio de una carretera tortuosa sobre la montaña.

Supongamos que la siguiente reacción tiene cierta constante de rapidez k y una energía de activación E_a.

$$A + B \xrightarrow{K} C + D$$

En presencia de un catalizador, no obstante, la constante de rapidez es k_c (denominada *constante de rapidez catalítica*):

$$A + B \xrightarrow{K_c} C + D$$

A partir de la definición de un catalizador,

$$\text{rapidez}_{\text{catalizada}} > \text{rapidez}_{\text{sin catalizar}}$$

En la figura 13.23 se observan los perfiles de energía potencial para ambas reacciones. Observe que las energías totales de los reactivos (A y B) y de los productos (C y D) no se alteran por el catalizador; la única diferencia entre las dos es una disminución de la energía de activación de E_a a E'_a. Debido a que la energía de activación de la reacción inversa también disminuye, un catalizador aumenta la rapidez de la reacción inversa exactamente igual a como lo hace con la directa.

Un catalizador disminuye la energía de activación tanto para la reacción planteada de izquierda a derecha como para la inversa.

Existen tres tipos generales de catálisis, dependiendo de la naturaleza de la sustancia que aumenta la rapidez: catálisis heterogénea, catálisis homogénea y catálisis enzimática.

Catálisis heterogénea

En la *catálisis heterogénea*, los reactivos y el catalizador se encuentran en fases distintas. Por lo general, el catalizador es un sólido y los reactivos son gases o líquidos. La catálisis heterogénea es, con mucho, el tipo más importante de catálisis en la industria química, espe-

Metales y compuestos derivados de ellos que se utilizan con mayor frecuencia en la catálisis heterogénea.

a)

b)

Figura 13.23 Comparación entre la barrera de la energía de activación de una reacción sin catalizar y la misma reacción con un catalizador. El catalizador hace descender la barrera energética pero no afecta la energía real de los reactivos o de los productos. Aunque los reactivos y productos son los mismos en ambos casos, los mecanismos de reacción y las leyes de rapidez son diferentes en *a*) y en *b*).

cialmente en la síntesis de muchos compuestos químicos. Aquí describiremos tres ejemplos específicos de catálisis heterogénea que intervienen en la producción anual de millones de toneladas de productos químicos en escala industrial.

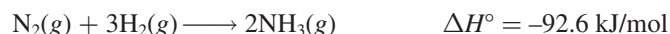
La síntesis de Haber del amoniaco

El amoniaco es una sustancia inorgánica de gran valor que se utiliza en la industria de los fertilizantes, en la manufactura de explosivos y en muchas otras áreas. A finales del siglo antepasado, muchos químicos se esforzaron por sintetizar amoniaco a partir de nitrógeno e hidrógeno. La fuente de nitrógeno atmosférico es prácticamente inagotable, y el hidrógeno gaseoso se produce fácilmente pasando vapor sobre carbón calentado:

$$H_2O(g) + C(s) \longrightarrow CO(g) + H_2(g)$$

El hidrógeno también puede obtenerse como subproducto de la refinación del petróleo.

La formación de NH_3 a partir de N_2 y de H_2 es exotérmica:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g) \qquad \Delta H° = -92.6 \text{ kJ/mol}$$

Pero la rapidez de la reacción es extremadamente lenta a temperatura ambiente. Para que una reacción sea una operación práctica a gran escala, debe proceder con una rapidez apreciable *y* debe dar un alto rendimiento del producto deseado. Al aumentar la temperatura se acelera la reacción anterior, pero al mismo tiempo se promueve la descomposición de moléculas de NH_3 en N_2 y H_2, lo que reduce el rendimiento de NH_3.

En 1905, después de probar literalmente con cientos de compuestos a varias temperaturas y presiones, Fritz Haber descubrió que el hierro, más un pequeño porcentaje de óxidos de potasio y de aluminio, cataliza la reacción del hidrógeno con el nitrógeno para producir amoniaco, aproximadamente a 500°C. Este procedimiento se conoce como el *proceso Haber*.

En la catálisis heterogénea, la superficie del catalizador sólido por lo general es el sitio donde se lleva a cabo la reacción. La etapa inicial en el proceso Haber implica la disociación del N_2 y del H_2 en la superficie del metal (figura 13.24). Aunque las especies disociadas no son en realidad átomos libres porque están unidos a la superficie del metal, éstos son muy reactivos. Las dos moléculas de reactivos se comportan de manera muy diferente sobre la superficie del catalizador. Los estudios han demostrado que el H_2 se disocia en hidrógeno atómico a temperaturas de –196°C (el punto de ebullición del nitrógeno líquido). Por otra parte, las moléculas de nitrógeno se disocian aproximadamente a 500°C. Los átomos de N y de H, que son muy reactivos, se combinan rápidamente a altas temperaturas para producir las moléculas deseadas de NH_3.

$$N + 3H \longrightarrow NH_3$$

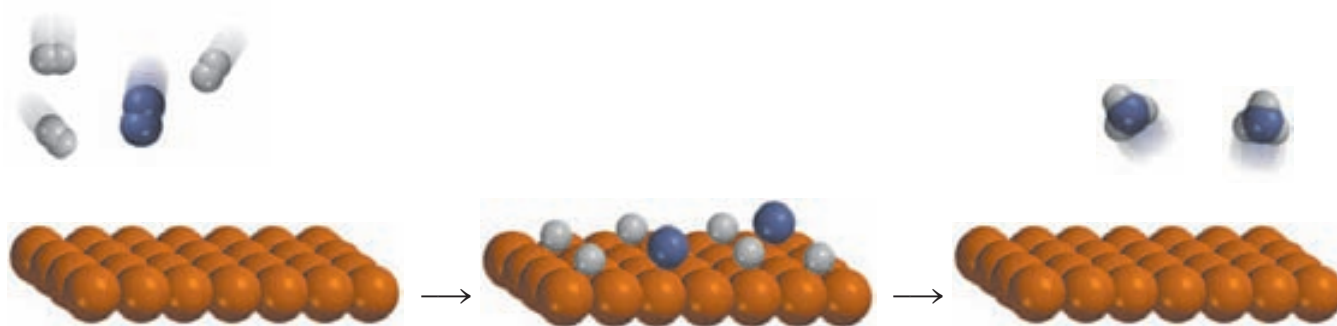



Figura 13.24 La acción catalítica en la síntesis del amoniaco. Primero las moléculas H_2 y N_2 se unen a la superficie del catalizador. Esta interacción debilita los enlaces covalentes de las moléculas y por último ocasiona que las moléculas se disocien. Los átomos de H y de N, altamente reactivos, se combinan para formar moléculas de NH_3, que abandonan la superficie.

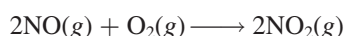
Figura 13.25 Catalizador de platino-rodio utilizado en el proceso Ostwald.

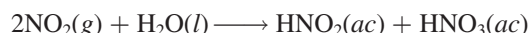
La fabricación del ácido nítrico

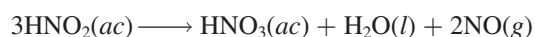
El ácido nítrico es uno de los ácidos inorgánicos más importantes. Se utiliza en la producción de fertilizantes, colorantes, fármacos y explosivos. El método industrial más importante para la producción del ácido nítrico es el *proceso Ostwald*.[1] Las materias primas, amoniaco y oxígeno molecular, se calientan en presencia de un catalizador de platino-rodio (figura 13.25), aproximadamente a 800°C:

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$$

El óxido nítrico formado se oxida rápidamente (sin catálisis) a dióxido de nitrógeno:

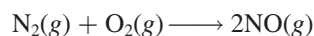
$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

Cuando se disuelve en agua, el NO_2 forma tanto ácido nitroso como ácido nítrico:

$$2NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow HNO_2(ac) + HNO_3(ac)$$

Por calentamiento, el ácido nitroso se convierte en ácido nítrico como sigue:

$$3HNO_2(ac) \longrightarrow HNO_3(ac) + H_2O(l) + 2NO(g)$$

El NO generado puede recircularse para producir el NO_2 de la segunda etapa.

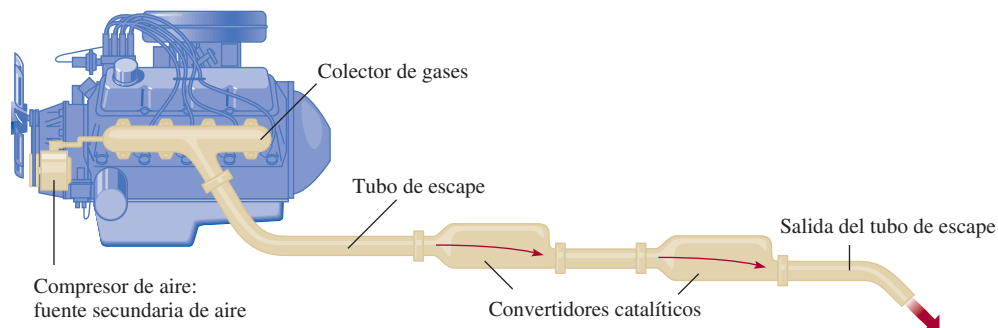
Convertidores catalíticos

A altas temperaturas, dentro del motor de un automóvil en marcha, el nitrógeno y el oxígeno gaseosos reaccionan para formar óxido nítrico:

$$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO(g)$$

Cuando se libera a la atmósfera, el NO se combina rápidamente con el O_2 para formar NO_2. El dióxido de nitrógeno y otros gases emitidos por los automóviles, como monóxido de carbono (CO) y varios hidrocarburos que no se quemaron, hacen de las emisiones de un automóvil una fuente importante de contaminación del aire.

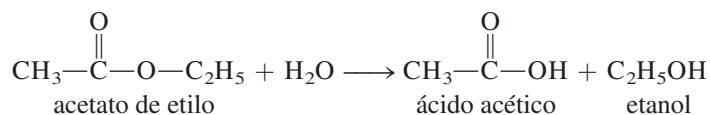
---

[1] Wilhelm Ostwald (1853-1932). Químico alemán. Ostwald realizó contribuciones importantes a la cinética química, termodinámica y electroquímica. Desarrolló el proceso industrial para preparar ácido nítrico que ahora lleva su nombre. Recibió el premio Nobel de Química en 1909.

Figura 13.26 Convertidor catalítico de dos etapas para automóviles.

La mayor parte de los automóviles nuevos están equipados con convertidores catalíticos (figura 13.26). Un convertidor catalítico eficiente tiene dos propósitos: oxidar el CO y los hidrocarburos que no se quemaron hasta CO_2 y H_2O y reducir el NO y el NO_2 a N_2 y O_2. Los gases calientes de emisión, a los que se les inyecta aire, pasan a través de la primera cámara de un convertidor para acelerar la combustión completa de los hidrocarburos y disminuir la emisión de CO. (En la figura 13.27 se muestra un corte transversal de un convertidor catalítico.) Sin embargo, debido a que las altas temperaturas aumentan la producción de NO, se requiere una segunda cámara que contiene un catalizador diferente (un metal de transición o un óxido de un metal de transición, como CuO o Cr_2O_3) que, trabajando a menor temperatura, disocia el NO en N_2 y O_2 antes de que los gases sean expulsados por el escape.

Catálisis homogénea

En la *catálisis homogénea* los reactivos y el catalizador están dispersos en una sola fase, generalmente líquida. La catálisis ácida y la básica constituyen los tipos más importantes de catálisis homogénea en disolución líquida. Por ejemplo, la reacción de acetato de etilo con agua para formar ácido acético y etanol ocurre en forma demasiado lenta para ser medida.

$$\underset{\text{acetato de etilo}}{CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-C_2H_5} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{ácido acético}}{CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH} + \underset{\text{etanol}}{C_2H_5OH}$$

En ausencia del catalizador, la ley de rapidez está dada por

$$\text{rapidez} = k[CH_3COOC_2H_5]$$

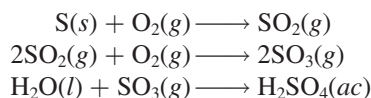
Figura 13.27 Vista transversal de un convertidor catalítico. Los lechos contienen platino, paladio y rodio, que catalizan la conversión de CO e hidrocarburos en dióxido de carbono y agua.

Sin embargo, la reacción puede ser catalizada por un ácido. En presencia de ácido clorhídrico, la rapidez es mayor y la ley de rapidez está dada por

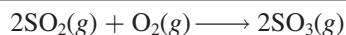
$$\text{rapidez} = K_c[CH_3COOC_2H_5][H^+]$$

Observe que debido a que $k_c > k$, la rapidez está determinada sólo por la fracción de la reacción que está catalizada.

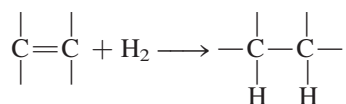
La catálisis homogénea también puede llevarse a cabo en fase gaseosa. Un ejemplo conocido de reacciones catalizadas en fase gaseosa es el proceso en una cámara de plomo que durante muchos años fue el método más importante para la manufactura de ácido sulfúrico. Utilizando azufre como materia prima, se esperaría que la producción de ácido sulfúrico ocurriera según las siguientes etapas:

$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$$
$$2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g)$$
$$H_2O(l) + SO_3(g) \longrightarrow H_2SO_4(ac)$$

Sin embargo, en realidad el dióxido de azufre no se convierte directamente en trióxido de azufre; la oxidación resulta más eficiente cuando se lleva a cabo en presencia del catalizador dióxido de nitrógeno:

$$2SO_2(g) + 2NO_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g) + 2NO(g)$$
$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

Reacción global: $$2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g)$$

Observe que no existe pérdida neta de NO_2 en la reacción global, por lo que el NO_2 cumple con los requisitos de un catalizador.

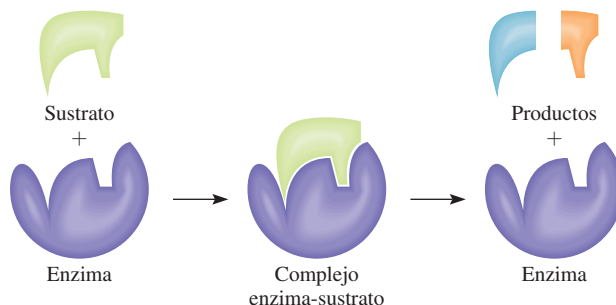
En años recientes, los químicos han dedicado gran esfuerzo en el desarrollo de una clase de compuestos metálicos que sirvan como catalizadores homogéneos. Estos compuestos son solubles en varios disolventes orgánicos; por tanto, son capaces de catalizar reacciones en la misma fase en la que están disueltos los reactivos. Muchos de los procesos que catalizan son orgánicos. Por ejemplo, un compuesto de rodio, de color rojo violeta, $[(C_6H_5)_3P]_3RhCl$, cataliza la conversión de un doble enlace carbono-carbono a un enlace sencillo, como sigue:

$$>C{=}C< + H_2 \longrightarrow -\underset{H}{\overset{|}{C}}-\underset{H}{\overset{|}{C}}-$$

Esta reacción es importante en la industria de los alimentos. Convierte las "grasas insaturadas" (compuestos que contienen muchos enlaces C=C) en "grasas saturadas" (compuestos que contienen pocos o ningún enlace C=C).

La catálisis homogénea tiene algunas ventajas sobre la catálisis heterogénea. Por una parte, las reacciones pueden llevarse a cabo en condiciones atmosféricas, lo que reduce los costos de producción y minimiza la descomposición de productos a altas temperaturas. Además, los catalizadores homogéneos pueden diseñarse para funcionar selectivamente para un tipo de reacción en particular y son más baratos que los metales preciosos (por ejemplo, platino y oro), que se utilizan en la catálisis heterogénea.

Catálisis enzimática

De todos los procesos complicados que han evolucionado en los sistemas vivos, el más complicado, y al mismo tiempo esencial, es la catálisis enzimática. Las ***enzimas*** son *catalizadores biológicos*. Lo más asombroso de las enzimas no sólo es que pueden aumentar la rapidez de las reacciones bioquímicas por factores que van de 10^6 a 10^{18}, sino que también son altamente específicas. Una enzima actúa sólo sobre determinadas moléculas, llamadas *sustratos* (es decir, reactivos), mientras que deja el resto del sistema sin afectar. Se ha calculado que una

Figura 13.28 Modelo de la cerradura y la llave para la especificidad de una enzima hacia las moléculas del sustrato.

célula viva promedio puede contener alrededor de 3 000 enzimas diferentes, cada una de las cuales cataliza una reacción específica en la que un sustrato se convierte en los productos adecuados. La catálisis enzimática es homogénea porque el sustrato y la enzima están presentes en disolución acuosa.

Básicamente, una enzima es una molécula grande de una proteína que contiene uno o más *sitios activos* donde se llevan a cabo las interacciones con los sustratos. En forma estructural, estos sitios son complementarios de las moléculas de un sustrato específico, de la misma forma que una llave embona en una cerradura en particular. De hecho, la idea de una estructura rígida de una enzima, que se une sólo con moléculas con cuya forma embona exactamente en el sitio activo, es la base de una de las primeras teorías sobre la catálisis enzimática, conocida como teoría de la "cerradura y la llave", desarrollada en 1894 por el químico alemán Emil Fischer[2] (figura 13.28). La hipótesis de Fischer explica la especificidad de las enzimas, pero está en contradicción con la evidencia experimental de que una misma enzima se une con sustratos de diferentes tamaños y formas. En la actualidad, los químicos saben que la molécula de una enzima (o por lo menos su sitio activo) tiene un alto grado de flexibilidad estructural, lo que le permite modificar su forma para acomodar más de un tipo de sustrato. En la figura 13.29 se muestra un modelo molecular de una enzima en acción.

[2] Emil Fischer (1852-1919). Químico alemán. Es reconocido por muchos como el químico orgánico más grande del siglo XIX. Fischer realizó importantes contribuciones en el ámbito de la síntesis de los azúcares y otras moléculas importantes. Fue galardonado con el premio Nobel de Química en 1902.

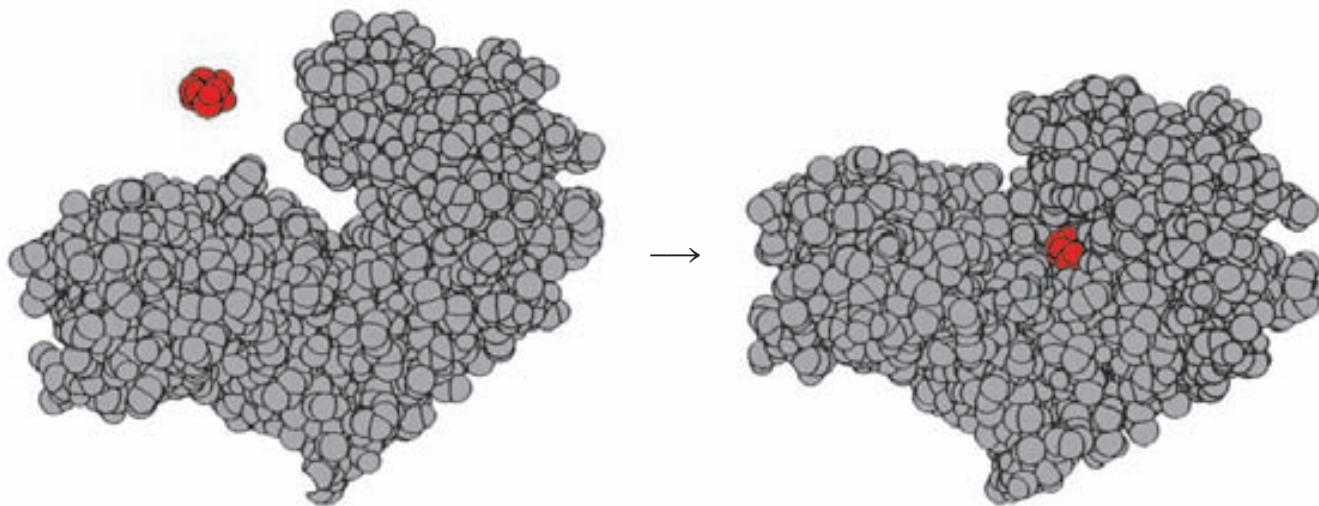
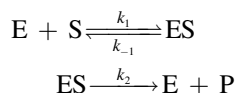



Figura 13.29 De izquierda a derecha: la unión de una molécula de glucosa (rojo) con la hexoquinasa (una enzima de la ruta metabólica). Observe cómo la región del sitio activo encierra la glucosa después de la unión. Con frecuencia, las geometrías tanto del sustrato como del sitio activo se alteran para acoplarse entre sí.

El tratamiento matemático de la cinética enzimática es muy complejo, incluso si se conocen las etapas básicas implicadas en la reacción. A través de las siguientes etapas elementales se muestra un esquema simplificado:

$$\mathrm{E} + \mathrm{S} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{ES}$$

$$\mathrm{ES} \xrightarrow{k_2} \mathrm{E} + \mathrm{P}$$

donde E, S y P representan la enzima, el sustrato y el producto, y ES es el intermediario enzima-sustrato. Con cierta frecuencia se supone que la formación de ES y su descomposición en las moléculas de enzima y sustrato es un proceso rápido, y que el paso determinante de la reacción es la formación del producto. (Esto es similar a la formación de HI analizado en la página 591.)

En general, la rapidez para dichas reacciones está dada por la ecuación

$$\text{rapidez} = \frac{\Delta[\mathrm{P}]}{\Delta t}$$

$$= k_2[\mathrm{ES}]$$

La concentración del intermediario ES es proporcional a la cantidad presente del sustrato, y una gráfica de la rapidez contra la concentración del sustrato suele formar una curva como la que se observa en la figura 13.30. Al inicio, la rapidez aumenta rápidamente al incrementarse la concentración del sustrato. Sin embargo, sobre ciertos niveles de concentración, todos los sitios activos están ocupados y la reacción se vuelve de orden cero respecto del sustrato. En otras palabras, la rapidez permanece constante, aun cuando se aumente la concentración del sustrato. Por todo esto, la rapidez de formación del producto depende sólo de qué tan rápido se rompe el intermediario ES y no del número de moléculas de sustrato presentes.

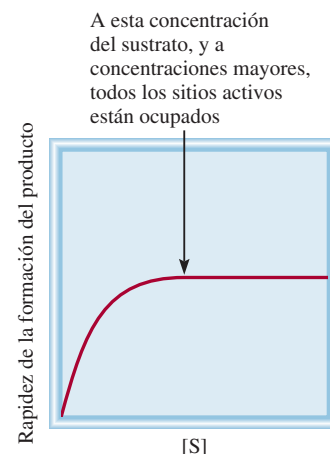



Figura 13.30 Gráfica de la rapidez de la formación del producto contra la concentración del sustrato en una reacción catalizada por una enzima.

Ecuaciones básicas

$\text{rapidez} = k[\mathrm{A}]^x[\mathrm{B}]^y$	(13.1)	Expresiones de la ley de rapidez. La suma ($x + y$) da el orden global de la reacción.
$\ln \frac{[\mathrm{A}]_t}{[\mathrm{A}]_0} = -kt$	(13.3)	Relación entre concentración y tiempo para una reacción de primer orden.
$\ln[\mathrm{A}]_t = -kt + \ln [\mathrm{A}]_0$	(13.4)	Ecuación para la determinación gráfica de k para una reacción de primer orden.
$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}$	(13.6)	Vida media para una reacción de primer orden.
$\frac{1}{[\mathrm{A}]_t} = kt + \frac{1}{[\mathrm{A}]_0}$	(13.7)	Relación entre concentración y tiempo para una reacción de segundo orden.
$k = Ae^{-E_a/RT}$	(13.11)	La ecuación de Arrhenius que expresa la dependencia existente entre la constante de rapidez y la energía de activación y temperatura.
$\ln k = \left(-\frac{E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \ln A$	(13.13)	Ecuación para la determinación gráfica de la energía de activación.
$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}\right)$	(13.14)	Relaciones de las constantes de rapidez a dos temperaturas diferentes.

Resumen de conceptos

1. La rapidez de una reacción química se manifiesta en el cambio de la concentración de los reactivos o productos con relación al tiempo. La rapidez no es constante, sino que varía continuamente a medida que cambia la concentración.
2. La ley de rapidez es una expresión que relaciona la rapidez de una reacción con la constante de rapidez y las concentraciones de los reactivos, elevadas a las potencias apropiadas. La constante de rapidez k para determinada reacción cambia sólo con la temperatura.
3. El orden de una reacción respecto de determinado reactivo es la potencia a la cual está elevada la concentración de dicho reactivo en la ley de rapidez. El orden global de una reacción es la suma de las potencias a las que están elevadas las concentraciones de los reactivos en la ley de rapidez. La ley de rapidez y el orden de reacción no se pueden determinar a partir de la estequiometría de la ecuación global de la reacción; deben determinarse experimentalmente. Para una reacción de orden cero, la rapidez de reacción es igual a la constante de rapidez.
4. La vida media de una reacción (el tiempo que tarda para que la concentración de un reactivo disminuya a la mitad) puede utilizarse para determinar la constante de rapidez de una reacción de primer orden.
5. De acuerdo con la teoría de las colisiones, una reacción se lleva a cabo cuando las moléculas chocan con la energía suficiente, denominada energía de activación, como para romper los enlaces e iniciar la reacción. La constante de rapidez y la energía de activación se relacionan mediante la ecuación de Arrhenius.
6. La ecuación global balanceada para una reacción debe ser la suma de una serie de reacciones simples, llamadas etapas elementales. La serie completa de etapas elementales para una reacción constituye el mecanismo de reacción.
7. Si una etapa de un mecanismo de reacción es mucho más lenta que el resto, ésta será el paso determinante de la reacción.
8. Por lo general, un catalizador acelera una reacción al disminuir el valor de E_a. Un catalizador puede recuperarse sin cambio al final de la reacción.
9. En la catálisis heterogénea, que es de gran importancia industrial, el catalizador es un sólido y los reactivos son gases o líquidos. En la catálisis homogénea, el catalizador y los reactivos están en la misma fase. Las enzimas son los catalizadores en los sistemas vivos.

Términos básicos

Catalizador, p. 594
Cinética química, p. 558
Complejo activado, p. 583
Constante de rapidez (k), p. 561
Energía de activación (E_a), p. 583
Enzima, p. 599
Estado de transición, p. 583
Etapas (o pasos) elementales, p. 588
Intermediario, p. 588
Ley de rapidez, p. 565
Mecanismo de reacción, p. 588
Molecularidad de una reacción, p. 588
Orden de reacción, p. 566
Paso determinante de la reacción, p. 589
Rapidez de reacción, p. 558
Reacción bimolecular, p. 588
Reacción de primer orden, p. 570
Reacción de segundo orden, p. 577
Reacción termolecular, p. 588
Reacción unimolecular, p. 588
Vida media ($t_{½}$), p. 575

Preguntas y problemas

La rapidez de una reacción

Preguntas de repaso

13.1 ¿Cuál es el significado de la rapidez de una reacción química? ¿Cuáles son las unidades para la rapidez de una reacción?

13.2 ¿Cuál es la diferencia entre rapidez promedio y rapidez instantánea? ¿Cuál de las dos rapideces proporciona una medida sin ambigüedades de la rapidez de una reacción? ¿Por qué?

13.3 ¿Cuáles son las ventajas de medir la rapidez inicial de una reacción?

13.4 Proponga dos reacciones que sean muy lentas (que tarden varios días o más en completarse) y dos reacciones que sean muy rápidas (reacciones que se completen en unos cuantos minutos o segundos).

Problemas

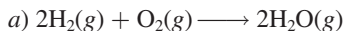
13.5 Escriba las expresiones de rapidez de reacción para las siguientes reacciones, en función de la desaparición de los reactivos y de la aparición de los productos:

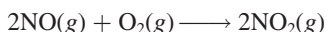
a) $H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2HI(g)$

b) $5Br^-(ac) + BrO_3^-(ac) + 6H^+(ac) \longrightarrow 3Br_2(ac) + 3H_2O(l)$

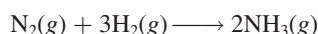
13.6 Escriba las expresiones de rapidez para las siguientes reacciones, en función de la desaparición de los reactivos y de la aparición de los productos:

a) $2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g)$

b) $4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$

13.7 Considere la reacción

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

Suponga que, en un momento en particular durante la reacción, el óxido nítrico (NO) reacciona a una rapidez de 0.066 *M*/s. *a*) ¿Cuál es la rapidez de formación del NO_2? *b*) ¿Cuál es la rapidez con la que reacciona el oxígeno molecular?

13.8 Considere la reacción

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$$

Suponga que, en un momento en particular durante la reacción, el hidrógeno molecular reacciona a una rapidez de 0.074 *M*/s. *a*) ¿Cuál es la rapidez de formación del amoniaco? *b*) ¿Cuál es la rapidez con la que reacciona el nitrógeno molecular?

Ley de rapidez

Preguntas de repaso

13.9 Explique el significado que tiene la ley de rapidez de una reacción.

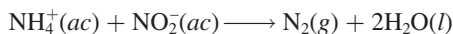
13.10 ¿Cuáles son las unidades de las constantes de rapidez para reacciones de primero y de segundo orden?

13.11 Considere la reacción de orden cero: A $\longrightarrow$ producto. *a*) Escriba la ley de rapidez para la reacción. *b*) ¿Cuáles son las unidades de la constante de rapidez? *c*) Dibuje una gráfica de la rapidez de la reacción contra [A].

13.12 ¿De cuál de las siguientes propiedades depende la constante de rapidez de una reacción? *a*) concentración de los reactivos, *b*) naturaleza de los reactivos, *c*) temperatura.

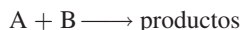
Problemas

13.13 La ley de rapidez para la reacción

$$NH_4^+(ac) + NO_2^-(ac) \longrightarrow N_2(g) + 2H_2O(l)$$

está dada por rapidez $= k[NH_4^+][NO_2^-]$. A 25°C la constante de rapidez es $3.0 \times 10^{-4}/M \cdot s$. Calcule la rapidez de la reacción a esa temperatura si $[NH_4^+] = 0.26$ *M* y $[NO_2^-] = 0.080$ *M*.

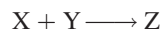
13.14 Con los datos de la tabla 13.2 calcule la rapidez de la reacción en el momento en que $[F_2] = 0.010$ *M* y $[ClO_2] = 0.020$ *M*.

13.15 Considere la reacción

$$A + B \longrightarrow \text{productos}$$

A partir de los siguientes datos, obtenidos a cierta temperatura, determine el orden de la reacción y calcule la constante de rapidez:

[A] (*M*)	[B] (*M*)	Rapidez (*M*/s)
1.50	1.50	3.20×10^{-1}
1.50	2.50	3.20×10^{-1}
3.00	1.50	6.40×10^{-1}

13.16 Considere la siguiente reacción

$$X + Y \longrightarrow Z$$

A partir de los siguientes datos, obtenidos a 360 K, *a*) determine el orden de la reacción y *b*) determine la rapidez inicial de desaparición de X cuando su concentración es 0.30 *M* y la de Y es 0.40 *M*.

Rapidez inicial de desaparición de X (*M*/s)	[X] (*M*)	[Y] (*M*)
0.053	0.10	0.50
0.127	0.20	0.30
1.02	0.40	0.60
0.254	0.20	0.60
0.509	0.40	0.30

13.17 Determine el orden global de las reacciones a las que se aplican las siguientes leyes de rapidez: *a*) rapidez $= k[NO_2]^2$, *b*) rapidez $= k$, *c*) rapidez $= k[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}$, *d*) rapidez $= k[NO]^2[O_2]$.

13.18 Considere la reacción

$$A \longrightarrow B$$

La rapidez de la reacción es 1.6×10^{-2} *M*/s cuando la concentración de A es de 0.35 *M*. Calcule la constante de rapidez si la reacción es: *a*) de primer orden respecto de A y *b*) de segundo orden respecto de A.

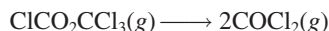
13.19 El ciclobutano se descompone en etileno, de acuerdo con la ecuación

$$C_4H_8(g) \longrightarrow 2C_2H_4(g)$$

Determine el orden de reacción y la constante de rapidez con base en las siguientes presiones, que se midieron cuando la reacción se llevó a cabo a 430°C en un recipiente a volumen constante.

Tiempo (s)	$P_{C_4H_8}$ (mmHg)
0	400
2 000	316
4 000	248
6 000	196
8 000	155
10 000	122

13.20 Se estudió la siguiente reacción en fase gaseosa a 290°C observando el cambio de la presión en función del tiempo, en un recipiente a volumen constante:

$$ClCO_2CCl_3(g) \longrightarrow 2COCl_2(g)$$

Determine el orden de la reacción y la constante de rapidez, con base en los siguientes datos:

Tiempo (s)	*P* (mmHg)
0	15.76
181	18.88
513	22.79
1 164	27.08

donde *P* es la presión total.

Relación entre la concentración de reactivos y el tiempo

Preguntas de repaso

13.21 Escriba una ecuación que relacione la concentración de un reactivo A a $t = 0$ con la concentración a $t = t$, para una reacción de primer orden. Defina todos los términos y proponga sus unidades. Haga lo mismo para una reacción de segundo orden.

13.22 Defina vida media. Escriba la ecuación que relaciona la vida media de una reacción de primer orden con la constante de rapidez.

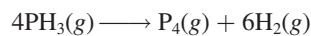
13.23 Escriba las ecuaciones que relacionan la vida media de una reacción de segundo orden con la constante de rapidez. ¿Cómo se distingue de la ecuación para una reacción de primer orden?

13.24 En el caso de una reacción de primer orden, ¿cuánto tiempo tomará para que la concentración del reactivo disminuya hasta una octava parte de su valor original? Exprese la respuesta en términos de vida media ($t_{\frac{1}{2}}$) y en términos de la constante de rapidez k.

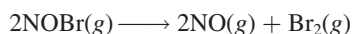
Problemas

13.25 ¿Cuál es la vida media de un compuesto si 75% de una muestra de este compuesto se descompone en 60 min? Suponga una cinética de primer orden.

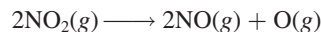
13.26 La descomposición térmica de la fosfina (PH_3) en fósforo e hidrógeno molecular es una reacción de primer orden:

$$4PH_3(g) \longrightarrow P_4(g) + 6H_2(g)$$

La vida media de la reacción es 35.0 s a 680°C. Calcule *a*) la constante de rapidez de primer orden para la reacción y *b*) el tiempo requerido para que se descomponga 95% de la fosfina.

13.27 La constante de rapidez para la reacción de segundo orden

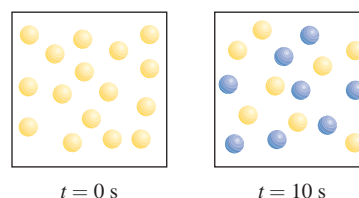
$$2NOBr(g) \longrightarrow 2NO(g) + Br_2(g)$$

es de $0.80/M \cdot s$ a 10°C. *a*) Comenzando con una concentración de 0.086 *M*, calcule la concentración de NOBr después de 22 s. *b*) Calcule la vida media cuando $[NOBr]_0 = 0.072\ M$ y cuando $[NOBr]_0 = 0.054\ M$.

13.28 La constante de rapidez para la reacción de segundo orden

$$2NO_2(g) \longrightarrow 2NO(g) + O(g)$$

es de $0.54/M \cdot s$ a 300°C. ¿Cuánto tiempo tomará (en segundos) para que la concentración de NO_2 disminuya desde 0.62 *M* hasta 0.28 *M*?

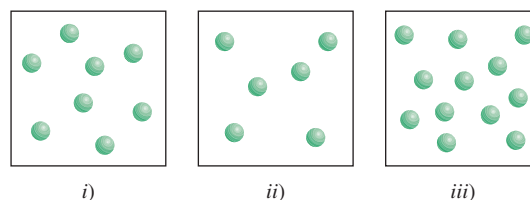
13.29 Considere la reacción de primer orden $A \longrightarrow B$ mostrada aquí. *a*) ¿Cuál es la constante de rapidez de la reacción? *b*) ¿Cuántas moléculas A (amarillas) y B (azules) están presentes a $t = 20$ s y 30 s?

$t = 0$ s

$t = 10$ s

13.30 La reacción $X \longrightarrow Y$ mostrada aquí sigue una cinética de primer orden. En un inicio, se colocan diferentes cantidades de moléculas X en tres recipientes de igual volumen a la misma temperatura. *a*) ¿Cuáles son las rapideces relativas de reacción en estos tres recipientes? *b*) ¿Qué tipo de repercusión tendría la duplicación del volumen de cada recipiente sobre las rapideces relativas? *c*) ¿Cuáles son las vidas medias de las reacciones en *i*) a *iii*)?

i)

ii)

iii)

Energía de activación

Preguntas de repaso

13.31 Defina energía de activación. ¿Cuál es el papel de la energía de activación en la cinética química?

13.32 Escriba la ecuación de Arrhenius y defina todos sus términos.

13.33 Utilice la ecuación de Arrhenius para mostrar por qué la constante de rapidez de una reacción: *a*) disminuye cuando aumenta la energía de activación y *b*) aumenta cuando disminuye la temperatura.

13.34 La combustión de metano con oxígeno es una reacción altamente exotérmica. Sin embargo, se puede almacenar indefinidamente una mezcla de metano y oxígeno sin que ocurra ningún cambio. Explique por qué.

13.35 Elabore una gráfica de energía potencial contra avance de la reacción, para las siguientes reacciones:

a) $S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$ $\quad \Delta H° = -296$ kJ/mol

b) $Cl2(g) \longrightarrow Cl(g) + Cl(g)$ $\quad \Delta H° = 243$ kJ/mol

13.36 Durante muchos años se ha estudiado la reacción $H + H_2 \longrightarrow H_2 + H$. Elabore un diagrama de energía potencial contra avance de la reacción para esta reacción.

Problemas

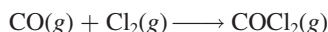
13.37 La variación de la constante de rapidez con la temperatura para la reacción de primer orden

$$2N_2O_5(g) \longrightarrow 2N_2O_4(g) + O_2(g)$$

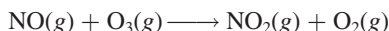
está dada en la siguiente tabla. Determine gráficamente la energía de activación para la reacción.

T (K)	k (s^{-1})
298	1.74×10^{-5}
308	6.61×10^{-5}
318	2.51×10^{-4}
328	7.59×10^{-4}
338	2.40×10^{-3}

13.38 Dadas las mismas concentraciones de los reactivos, la reacción

$$CO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow COCl_2(g)$$

a 250°C es de 1.50×10^3 veces más rápida que la misma reacción a 150°C. Calcule la energía de activación para esta reacción. Suponga que el factor de frecuencia permanece constante.

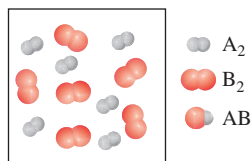
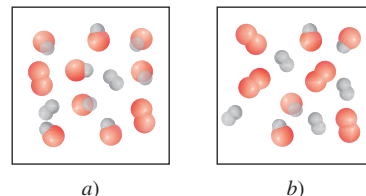
13.39 Para la reacción

$$NO(g) + O_3(g) \longrightarrow NO_2(g) + O_2(g)$$

el factor de frecuencia A es de 8.7×10^{12} s^{-1} y la energía de activación es de 63 kJ/mol. ¿Cuál es la constante de rapidez para la reacción a 75°C?

13.40 La constante de rapidez para una reacción de primer orden es de 4.60×10^{-4} s^{-1} a 350°C. Si la energía de activación es de 104 kJ/mol, calcule la temperatura a la cual la constante de rapidez será de 8.80×10^{-4} s^{-1}.

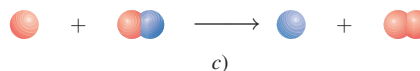
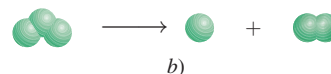
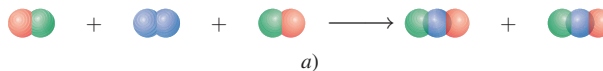
13.41 Las constantes de rapidez de algunas reacciones se duplican cada vez que la temperatura se aumenta 10 grados. Suponga que una reacción se lleva a cabo a 295 K y a 305 K. ¿Cuál debe ser la energía de activación para que la constante de rapidez se duplique como se ha descrito?

13.42 La rapidez a la que cantan los grillos de árbol es de 2.0×10^2 veces por minuto a 27°C, pero es sólo de 39.6 veces por minuto a 5°C. A partir de estos datos, calcule la "energía de activación" para el proceso del canto. (*Ayuda*: La relación entre las rapideces es igual a la relación entre las constantes de rapidez.)

13.43 Este diagrama describe el estado inicial de la reacción $A_2 + B_2 \longrightarrow 2AB$.

Suponga que la reacción se lleva a cabo a dos temperaturas, como se muestra a continuación. ¿Qué imagen representa el resultado a la temperatura más alta? (La reacción se desarrolla involucrando la misma cantidad de tiempo a ambas temperaturas.)

Mecanismos de reacción

Preguntas de repaso

13.44 ¿Cuál es el significado de mecanismo de una reacción? ¿Qué es una etapa elemental? ¿Qué es la molecularidad de una reacción?

13.45 Clasifique las siguientes reacciones elementales como unimolecular, bimolecular y termolecular.

13.46 Las reacciones pueden clasificarse como unimoleculares, bimoleculares, y así sucesivamente. ¿Por qué no hay reacciones cero-moleculares? Explique por qué las reacciones termoleculares son poco comunes.

13.47 Determine la molecularidad y escriba la ley de rapidez para cada una de las siguientes etapas elementales:

a) $X \longrightarrow$ productos

b) $X + Y \longrightarrow$ productos

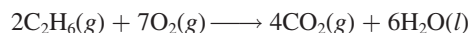
c) $X + Y + Z \longrightarrow$ productos

d) $X + X \longrightarrow$ productos

e) $X + 2Y \longrightarrow$ productos

13.48 ¿Qué es el paso determinante de la reacción? Proponga una analogía cotidiana para explicar el significado de "determinante de la reacción".

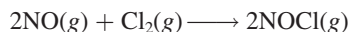
13.49 La ecuación de la combustión del etano (C_2H_6) es

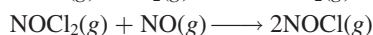
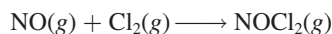
$$2C_2H_6(g) + 7O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 6H_2O(l)$$

Explique por qué es poco probable que esta ecuación también represente la etapa elemental de la reacción.

13.50 Identifique cuál de las siguientes especies no puede aislarse en una reacción: complejo activado, producto, intermediario.

Problemas

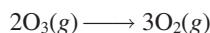
13.51 La ley de rapidez para la reacción

$$2NO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2NOCl(g)$$

está dada por rapidez $= k[NO][Cl_2]$. *a*) ¿Cuál es el orden de la reacción? *b*) Se ha propuesto un mecanismo de reacción que consta de las siguientes etapas:

$$NO(g) + Cl_2(g) \longrightarrow NOCl_2(g)$$
$$NOCl_2(g) + NO(g) \longrightarrow 2NOCl(g)$$

Si este mecanismo es correcto, ¿qué se puede concluir respecto de las rapideces relativas de estas dos etapas?

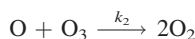
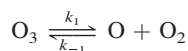
13.52 Para la reacción $X_2 + Y + Z \longrightarrow XY + XZ$ se encontró que al duplicar la concentración de X_2 se duplica la rapidez de la reacción, al triplicar la concentración de Y se triplica la rapidez y al duplicar la concentración de Z no hay ningún efecto. *a*) ¿Cuál es la ley de rapidez para esta reacción? *b*) ¿Por qué el cambio en la concentración de Z no tiene ningún efecto en la rapidez? *c*) Sugiera un mecanismo para la reacción, que esté de acuerdo con la ley de rapidez.

13.53 La ley de rapidez para la descomposición del ozono en oxígeno molecular

$$2O_3(g) \longrightarrow 3O_2(g)$$

es

$$\text{rapidez} = k\frac{[O_3]^2}{[O_2]}$$

El mecanismo propuesto para este proceso es

$$O_3 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} O + O_2$$
$$O + O_3 \xrightarrow{k_2} 2O_2$$

Derive la ley de rapidez a partir de estas etapas elementales. Explique con claridad las suposiciones utilizadas en su derivación. Explique por qué disminuye la rapidez cuando se aumenta la concentración de O_2.

13.54 La ley de rapidez para la reacción

$$2H_2(g) + 2NO(g) \longrightarrow N_2(g) + 2H_2O(g)$$

es rapidez $= k[H_2][NO]^2$. ¿Cuáles de los siguientes mecanismos debe ser descartado con base en la expresión de rapidez observada?

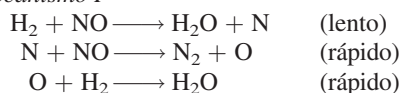
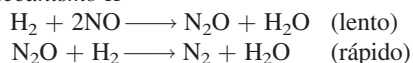
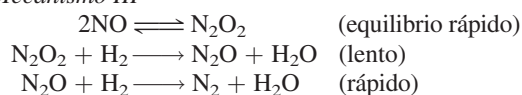
Mecanismo I

$H_2 + NO \longrightarrow H_2O + N$ (lento)
$N + NO \longrightarrow N_2 + O$ (rápido)
$O + H_2 \longrightarrow H_2O$ (rápido)

Mecanismo II

$H_2 + 2NO \longrightarrow N_2O + H_2O$ (lento)
$N_2O + H_2 \longrightarrow N_2 + H_2O$ (rápido)

Mecanismo III

$2NO \rightleftharpoons N_2O_2$ (equilibrio rápido)
$N_2O_2 + H_2 \longrightarrow N_2O + H_2O$ (lento)
$N_2O + H_2 \longrightarrow N_2 + H_2O$ (rápido)

Catálisis

Preguntas de repaso

13.55 ¿Cómo aumenta un catalizador la rapidez de una reacción?

13.56 ¿Cuáles son las características de un catalizador?

13.57 Se sabe que cierta reacción procede lentamente a temperatura ambiente. ¿Es posible hacer que la reacción ocurra con mayor rapidez sin cambiar la temperatura?

13.58 Indique la diferencia entre catálisis homogénea y catálisis heterogénea. Describa tres procesos industriales importantes que utilicen la catálisis heterogénea.

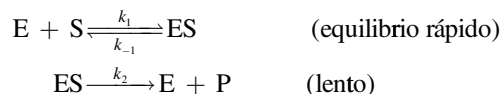
13.59 ¿Las reacciones catalizadas por enzimas son ejemplos de catálisis homogénea o de catálisis heterogénea? Explique.

13.60 La concentración de las enzimas en las células por lo general es muy pequeña. ¿Cuál es la importancia biológica de este hecho?

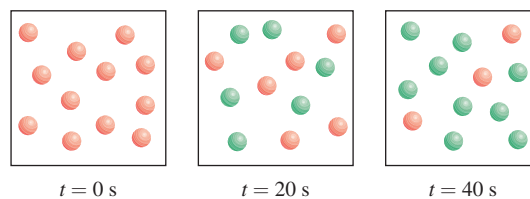
Problemas

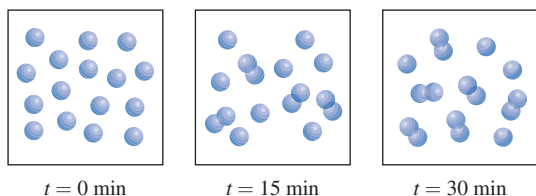
13.61 La mayor parte de las reacciones, incluyendo las reacciones catalizadas por enzimas, ocurren más rápido a temperaturas mayores. Sin embargo, para una enzima determinada, la rapidez decae bruscamente a cierta temperatura. Explique este comportamiento.

13.62 Considere el siguiente mecanismo para la reacción catalizada por enzimas:

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \quad \text{(equilibrio rápido)}$$
$$ES \xrightarrow{k_2} E + P \quad \text{(lento)}$$

Derive una expresión para la ley de rapidez de la reacción, en función de las concentraciones de E y de S. (*Ayuda*: Para resolver [ES] tome en cuenta el hecho de que, en el equilibrio, la rapidez de la reacción en el sentido de izquierda a derecha es igual a la rapidez de la reacción a la inversa.)

Problemas adicionales

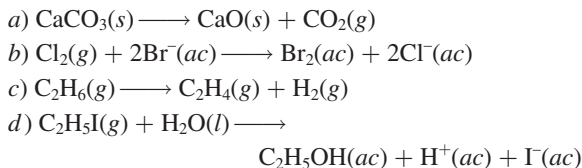
13.63 Los siguientes diagramas representan el progreso de la reacción $A \longrightarrow B$, donde las esferas rojas representan las moléculas A y las verdes representan las moléculas B. Calcule la constante de rapidez de la reacción.

13.64 Los siguientes diagramas muestran el progreso de la reacción $2A \longrightarrow A_2$. Determine si la reacción es de primero o segundo orden y calcule la constante de rapidez.

$t = 0$ min $t = 15$ min $t = 30$ min

13.65 Sugiera medios experimentales con los que puedan estudiarse las rapideces de las siguientes reacciones:

a) $CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$

b) $Cl_2(g) + 2Br^-(ac) \longrightarrow Br_2(ac) + 2Cl^-(ac)$

c) $C_2H_6(g) \longrightarrow C_2H_4(g) + H_2(g)$

d) $C_2H_5I(g) + H_2O(l) \longrightarrow C_2H_5OH(ac) + H^+(ac) + I^-(ac)$

13.66 Mencione cuatro factores que influyan en la rapidez de una reacción.

13.67 "La constante de rapidez para la reacción

$$NO_2(g) + CO(g) \longrightarrow NO(g) + CO_2(g)$$

es de $1.64 \times 10^{-6}/M \cdot s$". ¿Por qué se puede decir que esta afirmación está incompleta?

13.68 En cierto proceso industrial que utiliza catálisis heterogénea, el volumen del catalizador (en forma de esfera) es de 10.0 cm^3. Calcule el área superficial del catalizador. Si la esfera se rompe en ocho esferas, cada una de las cuales tiene un volumen de 1.25 cm^3, ¿cuál es el área superficial total de las esferas? ¿Cuál de las dos configuraciones geométricas del catalizador es más eficiente? (El área superficial de una esfera es $4\pi r^2$, donde r es el radio de la esfera.) Con base en este análisis, explique por qué algunas veces es peligroso trabajar en un silo de granos con elevador.

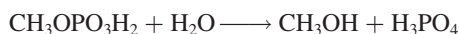
13.69 Con los datos del ejemplo 13.5 determine gráficamente la vida media de la reacción.

13.70 Se tienen los siguientes datos para la reacción entre hidrógeno y óxido nítrico a 700°C:

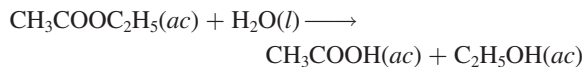
Experimento	$[H_2]$	[NO]	Rapidez inicial (M/s)
1	0.010	0.025	2.4×10^{-6}
2	0.0050	0.025	1.2×10^{-6}
3	0.010	0.0125	0.60×10^{-6}

a) Determine el orden de la reacción. *b*) Calcule la constante de rapidez. *c*) Proponga un mecanismo posible que esté de acuerdo con la ley de rapidez. (*Ayuda*: Suponga que el átomo de oxígeno es el intermediario.)

13.71 Cuando se calienta el fosfato de metilo en disolución ácida, reacciona con agua:

$$CH_3OPO_3H_2 + H_2O \longrightarrow CH_3OH + H_3PO_4$$

Cuando la reacción se lleva a cabo en agua enriquecida con ^{18}O, se encuentra el isótopo oxígeno-18 en el ácido fosfórico, pero no en el metanol. ¿Qué es lo que esto indica con respecto del mecanismo de la reacción?

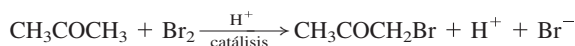
13.72 La rapidez de la reacción

$$CH_3COOC_2H_5(ac) + H_2O(l) \longrightarrow CH_3COOH(ac) + C_2H_5OH(ac)$$

muestra características de primer orden, es decir, rapidez $= k[CH_3COOC_2H_5]$, a pesar de que se trata de una reacción de segundo orden (de primer orden respecto de $CH_3COOC_2H_5$ y de primer orden respecto de H_2O). Explique.

13.73 Explique por qué la mayor parte de los metales que se utilizan en catálisis son metales de transición.

13.74 La reacción $2A + 3B \longrightarrow C$ es de primer orden respecto de A y de B. Cuando las concentraciones iniciales son $[A] = 1.6 \times 10^{-2}$ M y $[B] = 2.4 \times 10^{-3}$ M, la rapidez es de 4.1×10^{-4} M/s. Calcule la constante de rapidez para la reacción.

13.75 La bromación de la acetona es catalizada en medio ácido:

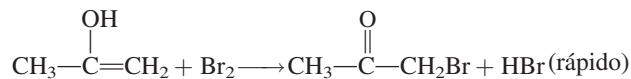
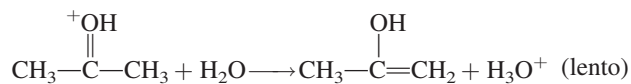
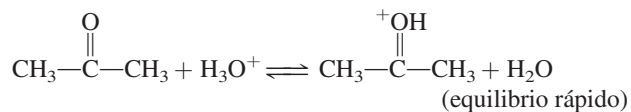
$$CH_3COCH_3 + Br_2 \xrightarrow[\text{catálisis}]{H^+} CH_3COCH_2Br + H^+ + Br^-$$

Se midió la rapidez de desaparición del bromo para diferentes concentraciones de acetona, bromo y iones H$^+$, a cierta temperatura:

	$[CH_3COCH_3]$	$[Br_2]$	$[H^+]$	Rapidez de desaparición del Br_2 (M/s)
1)	0.30	0.050	0.050	5.7×10^{-5}
2)	0.30	0.10	0.050	5.7×10^{-5}
3)	0.30	0.050	0.10	1.2×10^{-4}
4)	0.40	0.050	0.20	3.1×10^{-4}
5)	0.40	0.050	0.050	7.6×10^{-5}

a) ¿Cuál es la ley de rapidez para la reacción? *b*) Determine la constante de rapidez. *c*) Se ha propuesto el siguiente mecanismo para la reacción:

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3 + H_3O^+ \rightleftharpoons CH_3-\overset{\overset{\displaystyle ^+OH}{\|}}{C}-CH_3 + H_2O \quad \text{(equilibrio rápido)}$$

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle ^+OH}{\|}}{C}-CH_3 + H_2O \longrightarrow CH_3-\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}=CH_2 + H_3O^+ \quad \text{(lento)}$$

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}=CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_2Br + HBr \quad \text{(rápido)}$$

Demuestre que la ley de rapidez que se deduce a partir del mecanismo está de acuerdo con la propuesta en *a*).

13.76 La descomposición del N_2O en N_2 y O_2 es una reacción de primer orden. A 730°C, la vida media de la reacción es de 3.58×10^3 min. Si la presión inicial de N_2O es de 2.10 atm a 730°C, calcule la presión total del gas después de una vida media. Suponga que el volumen permanece constante.

13.77 La reacción $S_2O_8^{2-} + 2I^- \longrightarrow 2SO_4^{2-} + I_2$ procede lentamente en disolución acuosa, pero puede ser catalizada por el ion Fe^{3+}. Puesto que el Fe^{3+} oxida al I^- y el Fe^{2+} reduce el $S_2O_8^{2-}$, escriba un mecanismo de dos etapas plausible para esta reacción. Explique por qué la reacción sin catálisis es tan lenta.

13.78 ¿Cuáles son las unidades de la constante de rapidez para una reacción de tercer orden?

13.79 La ley de rapidez integrada para una reacción de orden cero $A \longrightarrow B$ es $[A]_t = [A]_0 - kt$. *a*) Trace las siguientes gráficas: *i*) rapidez contra $[A]_t$ y *ii*) $[A]_t$ contra t. *b*) Derive una expresión para la vida media de la reacción. *c*) Calcule el tiempo expresado en vidas medias cuando la ley de rapidez integrada ya no es válida, es decir, cuando $[A]_t = 0$.

13.80 Un matraz contiene una mezcla de los compuestos A y B. Ambos compuestos se descomponen siguiendo una cinética de primer orden. La vida media es de 50.0 min para A y de 18.0 min para B. Si las concentraciones de A y B son iguales al inicio, ¿cuánto tiempo transcurrirá para que la concentración de A sea cuatro veces la de B?

13.81 Con referencia al ejemplo 13.5, explique cómo se mediría experimentalmente la presión parcial del azometano en función del tiempo.

13.82 La ley de rapidez para la reacción $2NO_2(g) \longrightarrow N_2O_4(g)$ es rapidez $= k[NO_2]^2$. ¿Cuál de los siguientes cambios provocará un cambio en el valor de k? *a*) La presión de NO_2 se duplica. *b*) La reacción se lleva a cabo en un disolvente orgánico. *c*) El volumen del recipiente se duplica. *d*) Se disminuye la temperatura. *e*) Se añade un catalizador al recipiente.

13.83 La reacción de G_2 con E_2 para formar 2EG es exotérmica, y la reacción de G_2 con X_2 para formar 2XG es endotérmica. La energía de activación de la reacción exotérmica es mayor que la de la reacción endotérmica. Trace un diagrama del perfil de la energía potencial para estas dos reacciones, en la misma gráfica.

13.84 En la industria nuclear, los trabajadores utilizan como regla de oro que la radiactividad de cualquier muestra es inofensiva después de diez vidas medias. Calcule la fracción de una muestra radiactiva que permanece después de este periodo. (*Sugerencia*: La desintegración radiactiva sigue una cinética de primer orden.)

13.85 Haga un comentario breve sobre el efecto de un catalizador en cada uno de los siguientes aspectos: *a*) energía de activación, *b*) mecanismo de reacción, *c*) entalpía de la reacción, *d*) rapidez de una etapa en el sentido de izquierda a derecha de una ecuación química, *e*) rapidez de una etapa en el sentido de derecha a izquierda de una ecuación química.

13.86 Cuando se agregan 6 g de Zn granulado a un recipiente con una disolución de HCl 2 *M* a temperatura ambiente, se genera hidrógeno gaseoso. Para cada uno de los siguientes cambios (a volumen de ácido constante) establezca si la rapidez de liberación de hidrógeno gaseoso aumentará, disminuirá o no cambiará: *a*) se utilizan 6 g de Zn en polvo; *b*) se utilizan 4 g de Zn granulado (granalla); *c*) se utiliza ácido acético 2 *M* en vez de HCl 2 *M*; *d*) se eleva la temperatura a 40°C.

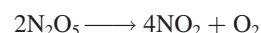
13.87 En sentido estricto, la ley de rapidez que se deriva de la reacción del problema 13.70 se aplica sólo a ciertas concentraciones de H_2. La ley de rapidez general para dicha reacción tiene la forma

$$\text{rapidez} = \frac{k_1[NO]^2[H_2]}{1 + k_2[H_2]}$$

donde k_1 y k_2 son constantes. Derive las expresiones de la ley de rapidez en condiciones de concentraciones de hidrógeno muy altas y muy bajas. ¿El resultado del problema 13.70 concuerda con estas expresiones de la rapidez?

13.88 Una reacción de primer orden se completa en un 35.5% en 4.90 min a 25°C. ¿Cuál es la constante de rapidez?

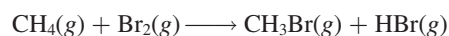
13.89 Se ha estudiado, a cierta temperatura, la descomposición del pentóxido de dinitrógeno en el disolvente tetracloruro de carbono (CCl_4):

$$2N_2O_5 \longrightarrow 4NO_2 + O_2$$

$[N_2O_5]$	Rapidez inicial (*M*/s)
0.92	0.95×10^{-5}
1.23	1.20×10^{-5}
1.79	1.93×10^{-5}
2.00	2.10×10^{-5}
2.21	2.26×10^{-5}

Determine gráficamente la ley de rapidez para la reacción y calcule la constante de rapidez.

13.90 La descomposición térmica del N_2O_5 sigue una cinética de primer orden. A 45°C, una gráfica de ln $[N_2O_5]$ contra t tiene una pendiente de -6.18×10^{-4} min^{-1}. ¿Cuál es la vida media de la reacción?

13.91 Cuando se expone a la luz una mezcla de metano y bromo, ocurre lentamente la siguiente reacción:

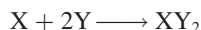
$$CH_4(g) + Br_2(g) \longrightarrow CH_3Br(g) + HBr(g)$$

Sugiera un mecanismo razonable para esta reacción. (*Ayuda*: Los vapores del bromo son de color rojo oscuro, el metano es incoloro.)

13.92 La rapidez de la reacción entre H_2 y I_2 para formar HI (estudiada en la página 590) aumenta con la intensidad de la luz visible. *a*) Explique por qué este hecho apoya los dos mecanismos presentados. (En la página 497 se muestra el color de los vapores del I_2.) *b*) Explique por qué la luz visible no tiene efecto sobre la formación de átomos de H.

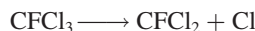
13.93 La rapidez de la desintegración del carbono-14 en una muestra obtenida de un árbol joven es de 0.260 desintegraciones por segundo por gramo de muestra. Otra muestra de madera, obtenida de un objeto recuperado en una

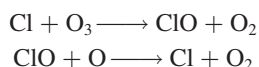
excavación arqueológica, tiene una rapidez de desintegración de 0.186 desintegraciones por segundo por gramo de muestra. ¿Cuál es la edad del objeto? (*Sugerencia*: Vea la sección "Química en acción" de la página 580.)

13.94 Considere la siguiente etapa elemental:

$$X + 2Y \longrightarrow XY_2$$

a) Escriba una ley de rapidez para esta reacción. *b*) Si la rapidez inicial de formación de XY_2 es de 3.8×10^{-3} *M*/s y las concentraciones iniciales de X y Y son de 0.26 *M* y 0.88 *M*, ¿cuál es la constante de rapidez de la reacción?

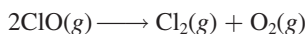
13.95 Durante los últimos años, el ozono de la estratosfera ha disminuido con una rapidez alarmante como consecuencia de los clorofluorocarbonos (CFC). Una molécula de CFC, como el $CFCl_3$, se descompone por la radiación UV como sigue:

$$CFCl_3 \longrightarrow CFCl_2 + Cl$$

Después, el radical cloro reacciona con el ozono de la sguiente manera:

$$Cl + O_3 \longrightarrow ClO + O_2$$
$$ClO + O \longrightarrow Cl + O_2$$

El átomo O es resultado de la descomposición fotoquímica de las moléculas de O_2.

a) Escriba la reacción global para las dos últimas etapas. *b*) ¿Cuál es el papel de Cl y del ClO? *c*) ¿Por qué el radical flúor no es importante en este mecanismo? *d*) Una forma que se sugiere para reducir la concentración de radicales cloro es agregar hidrocarburos, como etano (C_2H_6) a la estratosfera. ¿Cómo actúa esto? *e*) Dibuje unos diagramas de energía potencial contra avance de reacción para la destrucción del ozono catalizada (con Cl) y no catalizada: $O_3 + O \longrightarrow 2O_2$. Con los datos termodinámicos del apéndice 3 determine si la reacción es exotérmica o endotérmica.

13.96 El óxido de cloro (ClO), que tiene un efecto importante en la disminución de la capa de ozono (vea el problema 13.95), se descompone rápidamente a temperatura ambiente, de acuerdo con la ecuación

$$2ClO(g) \longrightarrow Cl_2(g) + O_2(g)$$

A partir de los siguientes datos, determine el orden de reacción y calcule la constante de rapidez para la reacción

Tiempo (s)	[ClO] (*M*)
0.12×10^{-3}	8.49×10^{-6}
0.96×10^{-3}	7.10×10^{-6}
2.24×10^{-3}	5.79×10^{-6}
3.20×10^{-3}	5.20×10^{-6}
4.00×10^{-3}	4.77×10^{-6}

13.97 Un compuesto X experimenta dos reacciones *simultáneas* de primer orden, como sigue: $X \longrightarrow Y$, cuya constante de rapidez es k_1 y $X \longrightarrow Z$, cuya constante de rapidez es k_2. La relación k_1/k_2 a 40°C es de 8.0. ¿Cuál será la relación a 300°C? Suponga que el factor de frecuencia de las dos reacciones es el mismo.

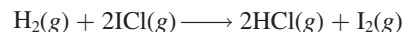
13.98 Considere un automóvil equipado con un convertidor catalítico. Después de empezar a funcionar, los primeros cinco minutos y unos instantes después, son los de mayor contaminación. ¿Por qué?

13.99 El siguiente esquema, en el cual A se convierte en B que, a su vez, se convierte en C, se conoce como una reacción consecutiva.

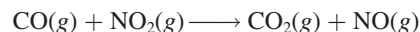
$$A \longrightarrow B \longrightarrow C$$

Suponiendo que ambas etapas son de primer orden, trace en la misma gráfica las variaciones de [A], [B] y [C] con el tiempo.

13.100 El hidrógeno y el cloruro de yodo reaccionan de la siguiente manera:

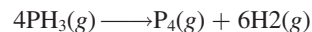
$$H_2(g) + 2ICl(g) \longrightarrow 2HCl(g) + I_2(g)$$

La ley de rapidez para la reacción es rapidez $= k[H_2][ICl]$. Sugiera un posible mecanismo para la reacción.

13.101 La ley de rapidez para la siguiente reacción

$$CO(g) + NO_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + NO(g)$$

es, rapidez $= k[NO_2]^2$. Sugiera un posible mecanismo para la reacción, en el que la especie inestable NO_3 sea un intermediario.

13.102 El plutonio-239 radiactivo ($t_{\frac{1}{2}} = 2.44 \times 10^5$ años) se utiliza en reactores nucleares y en bombas atómicas. Si hay 5.0×10^2 g del isótopo en una pequeña bomba atómica, ¿cuánto tiempo tardará en desintegrarse la sustancia hasta 1.0×10^2 g, que es una cantidad demasiado pequeña para una bomba eficaz?

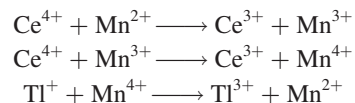
13.103 Muchas reacciones que implican catálisis heterogénea son de orden cero; es decir, rapidez $= k$. Un ejemplo es la descomposición de la fosfina (PH_3) en presencia de tungsteno (W):

$$4PH_3(g) \longrightarrow P_4(g) + 6H2(g)$$

Se encontró que la reacción es independiente de $[PH_3]$ cuando la presión de la fosfina es suficientemente alta (≥ 1 atm). Explique.

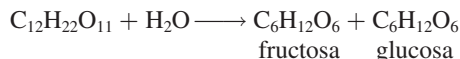
13.104 El cerio(IV) oxida al talio(I) como sigue:

$$Tl^+ + 2Ce^{4+} \longrightarrow Tl^{3+} + 2Ce^{3+}$$

Las etapas elementales, en presencia de Mn(II), son:

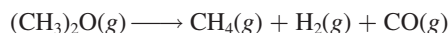
$$Ce^{4+} + Mn^{2+} \longrightarrow Ce^{3+} + Mn^{3+}$$
$$Ce^{4+} + Mn^{3+} \longrightarrow Ce^{3+} + Mn^{4+}$$
$$Tl^{+} + Mn^{4+} \longrightarrow Tl^{3+} + Mn^{2+}$$

a) Identifique el catalizador, los intermediarios y el paso determinante de la reacción si la ley de rapidez es rapidez $= k[Ce^{4+}][Mn^{2+}]$. *b*) Explique por qué la reacción es muy lenta sin el catalizador. *c*) Clasifique el tipo de catálisis (homogénea o heterogénea).

13.105 La sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$), conocida como azúcar de mesa, se hidroliza (reacciona con el agua) para formar fructosa ($C_6H_{12}O_6$) y glucosa ($C_6H_{12}O_6$):

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{fructosa}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{glucosa}}{C_6H_{12}O_6}$$

Esta reacción es de gran importancia en la industria del caramelo. Primero, la fructosa es más dulce que la sacarosa. Segundo, una mezcla de fructosa y glucosa, denominada *azúcar invertido*, no se cristaliza, por lo que los caramelos que contienen este azúcar son blandos y no quebradizos como los caramelos que contienen cristales de sacarosa. *a*) A partir de los siguientes datos, determine el orden de la reacción. *b*) ¿Cuánto tiempo tomará para que se hidrolice 95% de la sacarosa? *c*) Explique por qué la ley de rapidez no incluye [H_2O] a pesar de que el agua es un reactivo.

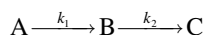
Tiempo (min)	[$C_{12}H_{22}O_{11}$]
0	0.500
60.0	0.400
96.4	0.350
157.5	0.280

13.106 La constante de rapidez de primer orden para la descomposición del éter dimetílico

$$(CH_3)_2O(g) \longrightarrow CH_4(g) + H_2(g) + CO(g)$$

es de 3.2×10^{-4} s^{-1} a 450°C. La reacción se lleva a cabo en un matraz, a volumen constante. Al inicio sólo está presente el éter dimetílico y la presión es de 0.350 atm. ¿Cuál es la presión del sistema después de 8.0 min? Suponga un comportamiento ideal.

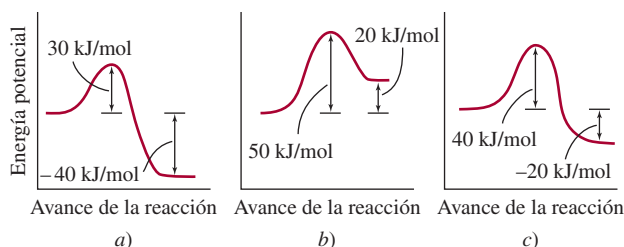
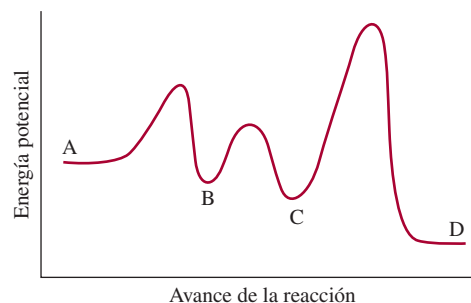
13.107 A 25°C, la constante de rapidez para la reacción de la desintegración del ozono $O(g) + O_3(g) \longrightarrow 2O_2(g)$ es de 7.9×10^{-15} cm^3/molécula · s. Exprese la constante de rapidez en unidades de $1/M \cdot s$.

13.108 Considere las siguientes etapas elementales para una reacción consecutiva:

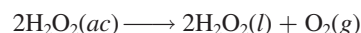
$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

a) Escriba una expresión para la rapidez del cambio de B. *b*) Derive una expresión para la concentración de B, en condiciones de estado estacionario, es decir, cuando B se descompone para formar C a la misma rapidez con la que se forma a partir de A.

13.109 El etanol es una sustancia tóxica que, cuando se consume en exceso, puede alterar las funciones respiratoria y cardiaca, por interferencia con los neurotransmisores del sistema nervioso. En el cuerpo humano, la enzima alcohol deshidrogenasa metaboliza el etanol hasta acetaldehído, que es el causante de "la resaca". *a*) Con base en el conocimiento de la cinética enzimática, explique por qué el exceso en la bebida (es decir, consumir demasiado alcohol rápidamente) puede tener consecuencias mortales. *b*) El metanol es todavía más tóxico que el etanol. También se metaboliza por la enzima alcohol deshidrogenasa, y el producto, formaldehído, puede causar ceguera e incluso la muerte. Un antídoto para el envenenamiento con metanol es el etanol. Explique cómo funciona este proceso.

13.110 El estroncio-90, un isótopo radiactivo, es uno de los principales productos de la explosión de una bomba atómica. Tiene una vida media de 28.1 años. *a*) Calcule la constante de rapidez de primer orden para su desintegración nuclear. *b*) Calcule la fracción de ^{90}Sr que resta después de 10 vidas medias. *c*) Calcule el número de años que se requiere para que desaparezca 99% del ^{90}Sr.

13.111 Considere los perfiles de energía potencial para las siguientes tres reacciones (de izquierda a derecha). 1) Clasifique las rapideces de las reacciones de la más lenta a la más rápida. 2) Calcule ΔH para cada reacción y determine qué reacción(es) es exotérmica y qué reacción(es) es endotérmica. Suponga que, en términos generales, las reacciones tienen los mismos factores de frecuencia.

13.112 Considere el siguiente perfil de energía potencial para la reacción A $\longrightarrow$ D. *a*) ¿Cuántas etapas elementales hay? *b*) ¿Cuántos intermediarios se forman? *c*) ¿Qué etapa es el paso determinante de la reacción? *d*) ¿La reacción general es exotérmica o endotérmica?

13.113 Durante el incendio de una industria especializada en el refinamiento de metales de transición como el titanio se advirtió a los bomberos no utilizar agua para sofocar el fuego. ¿Por qué?

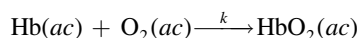
13.114 La energía de activación para la descomposición del peróxido de hidrógeno

$$2H_2O_2(ac) \longrightarrow 2H_2O_2(l) + O_2(g)$$

es de 42 kJ/mol, en cambio cuando la reacción es catalizada con la enzima catalasa, es de 7.0 kJ/mol. Calcule

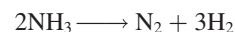
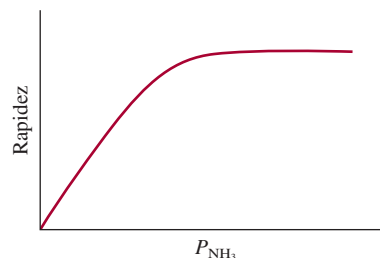
la temperatura que causaría que la reacción no catalizada con enzimas procediese con la misma rapidez que ocurre la reacción catalizada con enzimas a 20°C. Suponga que el factor de frecuencia A es el mismo en ambos casos.

13.115 La *actividad* de una muestra radiactiva es el número de desintegraciones nucleares por segundo, lo cual es igual a la constante de rapidez de primer orden multiplicada por el número de núcleos radiactivos presentes. La unidad fundamental de la radiactividad es el *curio* (Ci), donde 1 Ci corresponde exactamente a 3.70×10^{10} desintegraciones por segundo. Esta rapidez de desintegración es equivalente a la de 1 g de radio-226. Calcule la constante de rapidez y la vida media de la desintegración del radio. Si se comienza con 1.0 g de una muestra del radio, ¿cuál será la actividad después de 500 años? La masa molar del Ra-226 es de 226.03 g/mol.

13.116 Para llevar a cabo las funciones metabólicas, el oxígeno se une a la hemoglobina (Hb) para formar oxihemoglobina (HbO_2) de acuerdo con la ecuación simplificada

$$Hb(ac) + O_2(ac) \xrightarrow{k} HbO_2(ac)$$

donde la constante de rapidez de segundo orden es de $2.1 \times 10^6/M \cdot s$ a 37°C. Para un adulto promedio, las concentraciones de Hb y O_2 en la sangre de los pulmones son de 8.0×10^{-6} *M* y 1.5×10^{-6} *M*, respectivamente. *a*) Calcule la rapidez de formación de HbO_2. *b*) Calcule la rapidez de consumo de O_2. *c*) La rapidez de formación de HbO_2 se incrementa a 1.4×10^{-4} *M*/s durante el ejercicio para satisfacer la demanda de la rapidez incrementada del metabolismo. Si se supone que la concentración de Hb se mantiene igual, ¿cuál será la concentración de oxígeno para soportar esta rapidez de formación de HbO_2?

13.117 A cierta temperatura elevada, el amoniaco se descompone sobre la superficie del tungsteno metálico, de la siguiente manera:

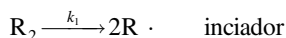
$$2NH_3 \longrightarrow N_2 + 3H_2$$

Con base en la siguiente gráfica de la rapidez de la reacción en relación con la presión de NH_3, describa el mecanismo de la reacción.

13.118 La siguiente expresión muestra la dependencia de la vida media de una reacción ($t_{\frac{1}{2}}$) sobre la concentración inicial de reactivo $[A]_0$:

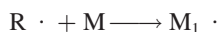
$$t_{\frac{1}{2}} \propto \frac{1}{[A]_0^{n-1}}$$

donde *n* es el orden de la reacción. Verifique esta dependencia para reacciones de cero, primero y segundo orden.

Problemas especiales

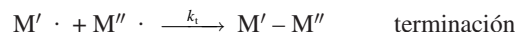
13.119 El polietileno se utiliza en muchos artículos, incluyendo tanques para agua, botellas, aislantes eléctricos, juguetes y sobres para correspondencia. Es un *polímero*, una molécula que tiene una masa molar muy alta, formada por la unión de muchas moléculas de etileno. (El etileno es la unidad fundamental, o el monómero del polietileno.) La etapa iniciadora es

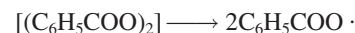
$$R_2 \xrightarrow{k_1} 2R\cdot \qquad \text{inciador}$$

La especie R · (denominada radical) reacciona con una molécula de etileno (M) para generar otro radical

$$R\cdot + M \longrightarrow M_1\cdot$$

La reacción de $M_1\cdot$ con otro monómero conduce al crecimiento o propagación de la cadena del polímero:

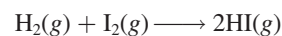
$$M_1\cdot + M \xrightarrow{k_p} M_2\cdot \qquad \text{propagación}$$

Esta etapa puede repetirse con cientos de unidades del monómero. La propagación termina cuando se combinan dos radicales

$$M'\cdot + M''\cdot \xrightarrow{k_t} M'-M'' \qquad \text{terminación}$$

Con frecuencia, el iniciador que se utiliza en la polimerización del etileno es el peróxido de benzoílo $[(C_6H_5COO)_2]$:

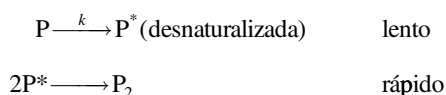
$$[(C_6H_5COO)_2] \longrightarrow 2C_6H_5COO\cdot$$

Ésta es una reacción de primer orden. La vida media del peróxido de benzoílo a 100°C es de 19.8 min. *a*) Calcule la constante de rapidez (en min^{-1}) de la reacción. *b*) Si la vida media del peróxido de benzoílo es de 7.30 h, o 438 min, a 70°C, ¿cuál es la energía de activación (en kJ/mol) para la descomposición del peróxido de benzoílo? *c*) Escriba las leyes de rapidez para las etapas elementales en el proceso de polimerización anterior e identifique el reactivo, el producto y los intermediarios. *d*) ¿Cuál es la condición que favorece el crecimiento del polietileno de cadena larga y alta masa molar?

13.120 La constante de rapidez para la reacción en fase gaseosa

$$H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2HI(g)$$

es de $2.42 \times 10^{-2}/M \cdot s$ a 400°C. Inicialmente se coloca una muestra equimolar de H_2 y I_2 en un recipiente a 400°C y la presión total es de 1 658 mmHg. *a*) ¿Cuál es la rapidez inicial (*M*/min) de la formación de HI? *b*) ¿Cuál es la rapidez de formación de HI y la concentración de HI (en molaridad) después de 10.0 min?

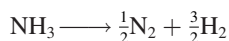
13.121 Una molécula de proteína, P, de masa molar $\mathcal{M}$ se dimeriza cuando se permite que permanezca en disolución a temperatura ambiente. Un mecanismo posible es que la molécula de proteína primero se desnaturalice (es decir, que pierde su actividad debido a un cambio en la estructura global) antes de dimerizarse.

$$P \xrightarrow{k} P^* \text{ (desnaturalizada)} \qquad \text{lento}$$

$$2P^* \longrightarrow P_2 \qquad \text{rápido}$$

donde el asterisco denota una molécula de proteína desnaturalizada. Derive una expresión para la masa molar promedio (de P y P_2), $\bar{\mathcal{M}}$, en términos de la concentración inicial de la proteína $[P]_0$ y la concentración al tiempo t, $[P]_t$ y $\mathcal{M}$. Explique la forma en que se determinaría k a partir de las mediciones de la masa molar.

13.122 Cuando se cambió la concentración de A en la reacción $A \longrightarrow B$ de 1.20 *M* a 0.60 *M*, la vida media aumentó de 2.0 min a 4.0 min a 25°C. Calcule el orden de la reacción y la constante de rapidez. (*Sugerencia:* Utilice la ecuación del problema 13.118.)

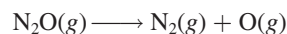
13.123 A cierta temperatura elevada, el amoniaco se descompone sobre la superficie del tungsteno metálico como sigue:

$$NH_3 \longrightarrow \tfrac{1}{2}N_2 + \tfrac{3}{2}H_2$$

Los datos cinéticos se expresan como la variación de la vida media con la presión inicial del NH_3:

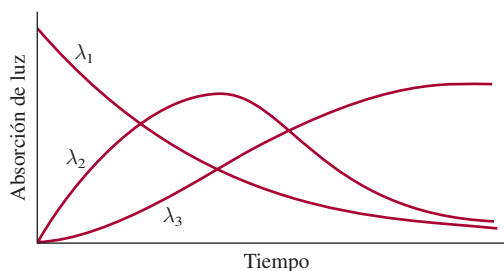
P (mmHg)	264	130	59	16
$t_{\frac{1}{2}}$ (s)	456	228	102	60

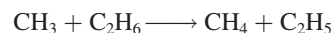
a) Determine el orden de la reacción. *b*) ¿De qué manera el orden de la reacción depende de la presión inicial? *c*) ¿Cómo varía el mecanismo de la reacción con la presión? (*Ayuda:* Es necesario utilizar la ecuación del problema 13.118 y elaborar una gráfica de log $t_{\frac{1}{2}}$ contra log *P*.)

13.124 La energía de activación para la reacción

$$N_2O(g) \longrightarrow N_2(g) + O(g)$$

es de 2.4×10^2 kJ/mol a 600 K. Calcule el porcentaje de incremento en la rapidez de 600 K a 606 K. Explique sus resultados.

13.125 La rapidez de una reacción fue seguida por medio de la absorción de luz por parte de los reactivos y productos como una función de las longitudes de onda (λ_1, λ_2, λ_3). ¿Cuál de los siguientes mecanismos concuerda con los datos experimentales?

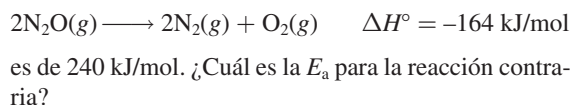
a) $A \longrightarrow B$, $A \longrightarrow C$
b) $A \longrightarrow B + C$
c) $A \longrightarrow B$, $B \longrightarrow C + D$
d) $A \longrightarrow B$, $B \longrightarrow C$

13.126 Se preparó una mezcla de gas que contiene fragmentos de CH_3, moléculas de C_2H_6 y un gas inerte (He) a 600 K con una presión total de 5.42 atm. La reacción elemental

$$CH_3 + C_2H_6 \longrightarrow CH_4 + C_2H_5$$

tiene una constante de rapidez de segundo orden de $3.0 \times 10^4/M \cdot s$. Dado que las fracciones molares de CH_3 y C_2H_6 son de 0.00093 y 0.00077, respectivamente, calcule la rapidez inicial de la reacción a esta temperatura.

13.127 Para prevenir daño cerebral, un procedimiento médico drástico es disminuir la temperatura corporal de alguien que ha sufrido un paro cardiaco. ¿Cuál es la base fisiológica para este tratamiento?

13.128 La energía de activación (E_a) para la reacción

$$2N_2O(g) \longrightarrow 2N_2(g) + O_2(g) \qquad \Delta H° = -164 \text{ kJ/mol}$$

es de 240 kJ/mol. ¿Cuál es la E_a para la reacción contraria?

Respuestas a los ejercicios de práctica

13.1

$$\text{rapidez} = -\frac{\Delta[CH_4]}{\Delta t} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[CO_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t}$$

13.2 *a*) 0.013 M/s. *b*) −0.052 M/s
13.3 rapidez $= k[S_2O_8^{2-}][I^-]$; $k = 8.1 \times 10^{-2}/M \cdot s$.
13.4 66 s. **13.5** Primer orden. $1.4 \times 10^{-2}\ min^{-1}$.
13.6 1.2×10^3 s. **13.7** *a*) 3.2 min. *b*) 2.1 min.
13.8 240 kJ/mol. **13.9** $3.13 \times 10^{-9}\ s^{-1}$.
13.10 *a*) $NO_2 + CO \longrightarrow NO + CO_2$. *b*) NO_3. *c*) La primera etapa es el paso determinante de la rapidez.

Equilibrio químico

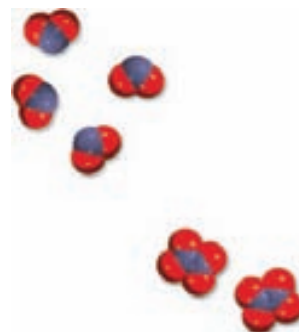
El equilibrio entre los gases de tetróxido de dinitrógeno (incoloro) y de dióxido de nitrógeno (color café) favorece la formación de este último conforme se incrementa la temperatura (de abajo hacia arriba). Los modelos muestran moléculas de tetróxido de dinitrógeno y de dióxido de nitrógeno.

14

Sumario

Avance del capítulo

- Empezamos este capítulo con el tema de la naturaleza del equilibrio y la diferencia entre equilibrio químico y físico. Definimos la constante de equilibrio con base en la ley de acción de masas. (14.1)
- Después aprenderemos a escribir la expresión de la constante de equilibrio para los equilibrios homogéneos y heterogéneos, y a expresar las constantes de equilibrio para equilibrios múltiples. (14.2)
- Luego examinaremos la relación entre las constantes de rapidez y la constante de equilibrio de una reacción. Este ejercicio muestra por qué la constante de equilibrio es una constante y por qué varía con la temperatura. (14.3)
- Aprenderemos que una vez que se conoce la constante de equilibrio podemos predecir la dirección de una reacción neta hacia el equilibrio y calcular las concentraciones de equilibrio. (14.4)
- El capítulo concluye con un análisis de los cuatro factores que pueden afectar la posición de un equilibrio: concentración, volumen o presión, temperatura y catalizador. Aprenderemos cómo utilizar el principio de Le Châtelier para predecir los cambios. (14.5)

El equilibrio es un estado en el que no se observan cambios conforme el tiempo transcurre. Cuando una reacción química llega al estado de equilibrio, las concentraciones de reactivos y productos permanecen constantes en el tiempo, sin que se produzcan cambios visibles en el sistema. Sin embargo, a nivel molecular existe una gran actividad debido a que las moléculas de reactivos siguen formando moléculas de productos, y éstas a su vez reaccionan para formar moléculas de reactivos. El objetivo de este capítulo es el estudio de tales procesos dinámicos. Aquí describimos diferentes tipos de reacciones en equilibrio, el significado de la constante de equilibrio y su relación con la constante de rapidez, así como los factores que pueden modificar un sistema en equilibrio.

14.1 El concepto de equilibrio y la constante de equilibrio

Pocas reacciones químicas se dan en una sola dirección. La mayoría son reversibles, al menos en cierto grado. Al inicio de un proceso reversible, la reacción lleva a la formación de productos. Tan pronto como se forman algunas moléculas de producto, comienza el proceso inverso: estas moléculas reaccionan y forman moléculas de reactivo. El ***equilibrio químico*** se alcanza cuando *las rapideces de las reacciones en un sentido y en otro se igualan, y las concentraciones de los reactivos y productos permanecen constantes*.

El equilibrio químico es un proceso dinámico. Se puede comparar con el movimiento de los esquiadores en un centro de esquí repleto de personas, donde el número de esquiadores que suben a la montaña por el teleférico es igual al número de esquiadores que bajan deslizándose. Aunque hay un acarreo constante de esquiadores, la cantidad de personas que hay en la cima y la que está en la base de la ladera no cambia.

Agua líquida en equilibrio con su vapor en un sistema cerrado a temperatura ambiente.

Cabe señalar que en el equilibrio químico participan distintas sustancias como reactivos y productos. El equilibrio entre dos fases de la misma sustancia se denomina ***equilibrio físico*** porque *los cambios que suceden son procesos físicos*. La evaporación de agua en un recipiente cerrado a una temperatura determinada es un ejemplo de equilibrio físico. En este caso, el número de moléculas de H_2O que dejan la fase líquida y las que vuelven a ella es el mismo:

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$$

(En el capítulo 4 se mostró que la doble flecha representa una reacción reversible.)

Aunque el estudio del equilibrio físico da información útil, como la presión de vapor de equilibrio (vea la sección 11.8), los químicos tienen un interés especial por los procesos químicos en equilibrio, como la reacción reversible entre el dióxido de nitrógeno (NO_2) y el tetróxido de dinitrógeno (N_2O_4) (figura 14.1). El avance de esta reacción

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

Gases de NO_2 y N_2O_4 en equilibrio.

puede seguirse con facilidad, ya que el N_2O_4 es un gas incoloro, en tanto que el NO_2 tiene un color café oscuro que a veces es visible en el aire contaminado. Suponga que se inyecta N_2O_4 en un matraz al vacío. El color café que aparece de inmediato indica que se han formado moléculas de NO_2. El color se vuelve más intenso a medida que se disocia más N_2O_4 hasta que se logra el equilibrio. Más allá de este punto no hay cambios evidentes de color porque las concentraciones de N_2O_4 y NO_2 permanecen constantes. También es posible alcanzar un estado de equilibrio partiendo de NO_2 puro. En la medida que algunas moléculas de NO_2 se combinan para formar N_2O_4, el color se desvanece. Otra forma de crear un estado de equilibrio es comenzar con una mezcla de NO_2 y N_2O_4 y seguir el curso de la reacción hasta que el color ya no cambie. Estos estudios demuestran que la reacción anterior sí es reversible, ya que un componente puro (N_2O_4 o NO_2) reacciona para formar el otro gas. Es importante tener

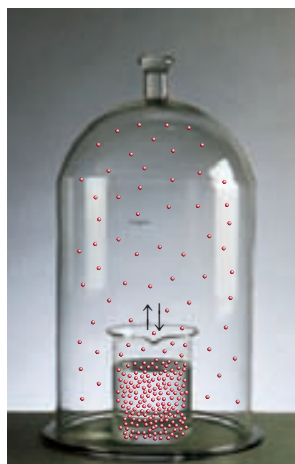
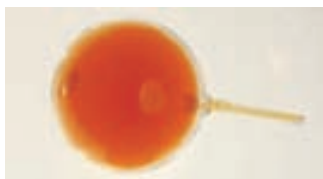



Figura 14.1 Reacción reversible entre moléculas de N_2O_4 y NO_2.

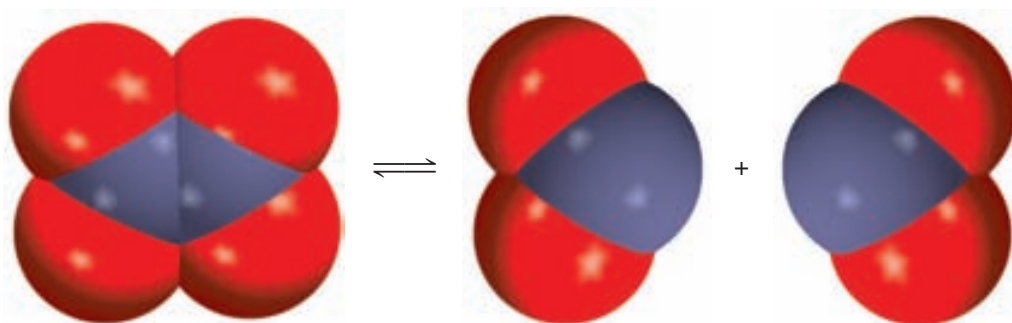
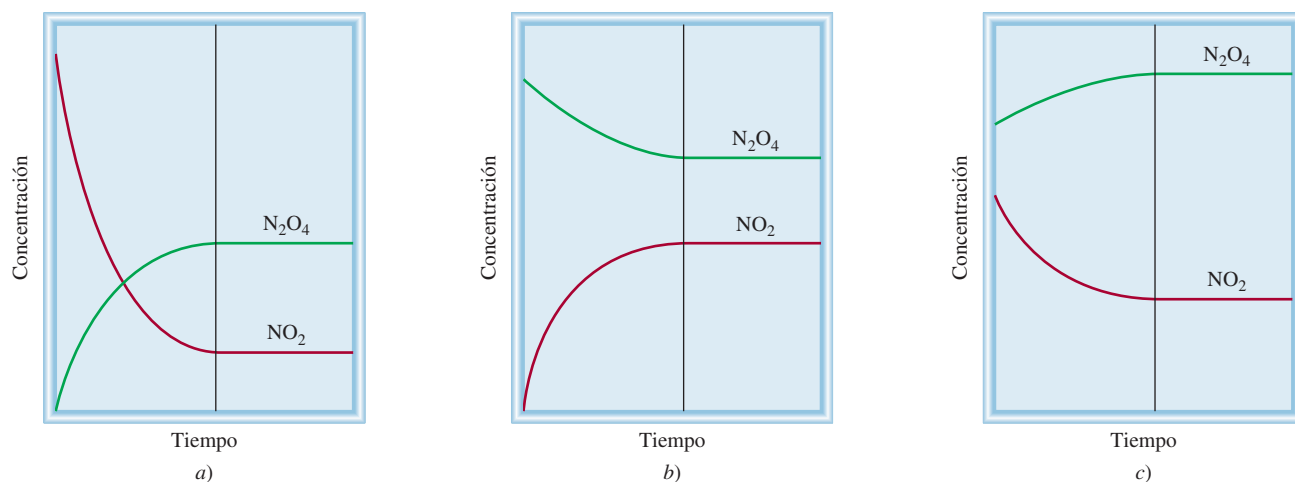



Figura 14.2 Cambio en las concentraciones de NO_2 y N_2O_4 con el tiempo en tres situaciones. *a*) Inicialmente sólo está presente el NO_2. *b*) Al principio sólo se halla el N_2O_4. *c*) Al inicio está presente una mezcla de NO_2 y N_2O_4. En cada caso, se establece el equilibrio a la derecha de la línea vertical.

en cuenta que en el equilibrio no se interrumpen las conversiones de N_2O_4 a NO_2 y de NO_2 a N_2O_4. El cambio de color ya no se observa porque las dos rapideces son iguales: la remoción de moléculas de NO_2 es tan rápida como su formación, y las moléculas de N_2O_4 se forman a la misma rapidez con la que se disocian. La figura 14.2 resume estas tres condiciones.

La constante de equilibrio

En la tabla 14.1 se muestran algunos datos experimentales para el sistema NO_2–N_2O_4 a 25°C. Las concentraciones de los gases se expresan en molaridad y se pueden calcular a partir del número de moles de gases presentes al inicio, del número de moles en el equilibrio y del volumen del matraz (en litros). Observe que las concentraciones de equilibrio de NO_2 y N_2O_4 varían dependiendo de las concentraciones iniciales. Podemos buscar las relaciones presentes entre $[NO_2]$ y $[N_2O_4]$ en equilibrio al comparar la proporción de sus concentraciones. La proporción más simple, es decir, $[NO_2]/[N_2O_4]$, genera valores dispersos. Pero si examinamos otras posibles relaciones matemáticas, observamos que la proporción $[NO_2]^2/N_2O_4]$ en

TABLA 14.1 El sistema NO_2–N_2O_4 a 25°C

Concentraciones iniciales (*M*)		Concentraciones de equilibrio (*M*)		Relación de las concentraciones de equilibrio	
$[NO_2]$	$[N_2O_4]$	$[NO_2]$	$[N_2O_4]$	$\frac{[NO_2]}{[N_2O_4]}$	$\frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$
0.000	0.670	0.0547	0.643	0.0851	4.65×10^{-3}
0.0500	0.446	0.0457	0.448	0.102	4.66×10^{-3}
0.0300	0.500	0.0475	0.491	0.0967	4.60×10^{-3}
0.0400	0.600	0.0523	0.594	0.0880	4.60×10^{-3}
0.200	0.000	0.0204	0.0898	0.227	4.63×10^{-3}

equilibrio genera un valor casi constante que en promedio es de 4.63×10^{-3}, sin importar las concentraciones iniciales presentes:

$$K = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = 4.63 \times 10^{-3} \tag{14.1}$$

donde K es una constante. Observe que el exponente 2 para $[NO_2]$ en esta expresión es el mismo que el coeficiente estequiométrico para NO_2 en la reacción reversible.

Este fenómeno puede ser generalizado con la siguiente reacción al equilibrio:

$$a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D}$$

donde a, b, c y d son coeficientes estequiométricos de las especies reactivas A, B, C y D. Para la reacción a una temperatura dada:

En esta ecuación se deben utilizar las concentraciones de equilibrio.

$$K = \frac{[\text{C}]^c[\text{D}]^d}{[\text{A}]^a[\text{B}]^b} \tag{14.2}$$

donde K es la ***constante de equilibrio***. La ecuación (14.2) es la expresión matemática de la ***ley de acción de masas***, propuesta por los químicos noruegos Cato Guldberg[1] y Peter Waage,[2] en 1864. Esta ley establece que *para una reacción reversible en equilibrio y a una temperatura constante, una relación determinada de concentraciones de reactivos y productos tiene un valor constante K (la constante de equilibrio)*. Observe que, aunque las concentraciones pueden variar, el valor de K para una reacción dada permanece constante, siempre y cuando la reacción esté en equilibrio y la temperatura no cambie. La validez de la ecuación (14.2) y de la ley de acción de masas quedó establecida al estudiar muchas reacciones reversibles.

Los signos $\gg$ y $\ll$ significan "mucho mayor que" y "mucho menor que", respectivamente.

Por consiguiente, la constante de equilibrio se define mediante un *cociente*, cuyo numerador se obtiene multiplicando las concentraciones de equilibrio de los *productos*, cada una de las cuales está elevada a una potencia igual a su coeficiente estequiométrico en la ecuación balanceada. El denominador se obtiene aplicando este mismo procedimiento para las concentraciones de equilibrio de los *reactivos*. La magnitud de la constante de equilibrio indica si una reacción en equilibrio es favorable a los productos o a los reactivos. Si K es mucho mayor que 1 (es decir, $K \gg 1$), el equilibrio se desplazará hacia la derecha y favorecerá a los productos. Por el contrario, si la constante de equilibrio es mucho menor que 1 (es decir, $K \ll 1$), el equilibrio se desplazará a la izquierda y favorecerá a los reactivos (figura 14.3). En este contexto, cualquier número superior a 10 se considera que es mucho mayor a 1, y un número menor a 0.1 significa que es mucho menor que 1.

Aunque el uso de los términos "reactivos" y "productos" pudiera resultar confuso porque una sustancia que es un reactivo en la reacción hacia la derecha también es el producto de la reacción hacia la izquierda, esta terminología es congruente con la convención de que las sustancias escritas al lado izquierdo de las flechas de equilibrio se consideran como "reactivos", y las que están al lado derecho, como "productos".

a)

b)

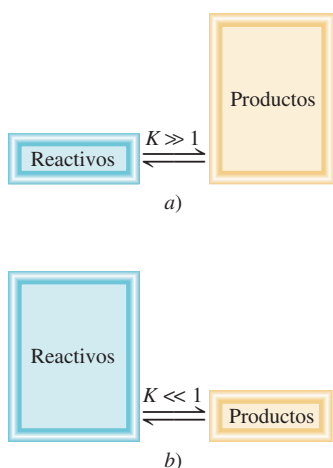



Figura 14.3 *a*) En el equilibrio hay más productos que reactivos, y se dice que el equilibrio se desplaza hacia la derecha. *b*) En la situación contraria, cuando hay más reactivos que productos, se dice que el equilibrio se desplaza hacia la izquierda.

14.2 Escritura de las expresiones de las constantes de equilibrio

El concepto de constantes de equilibrio es fundamental en química. Como veremos en breve, las constantes de equilibrio son la clave para resolver muchos tipos de problemas de este-

---

[1] Cato Maximilian Guldberg (1836-1902). Químico y matemático noruego. Guldberg realizó su investigación principalmente en el área de la termodinámica.

[2] Peter Waage (1833-1900). Químico noruego. Como su colega, Guldberg, la investigación de Waage se centró principalmente en el área de la termodinámica.

quiometría de sistemas en equilibrio. Por ejemplo, un químico industrial que desea obtener el máximo rendimiento de ácido sulfúrico, debe tener un conocimiento claro de las constantes de equilibrio de todas las etapas del proceso, desde la oxidación del azufre hasta la formación del producto final. Un médico especialista en casos clínicos de alteraciones en el balance ácido-base necesita conocer las constantes de equilibrio de ácidos y bases débiles. Asimismo, un conocimiento de las constantes de equilibrio de ciertas reacciones en fase gaseosa ayudará a los químicos especialistas en la atmósfera a entender mejor el proceso de destrucción del ozono en la estratosfera.

Para emplear las constantes de equilibrio necesitamos expresarlas en términos de concentraciones de reactivos y de productos. La única guía con que se cuenta es la ley de acción de masas [ecuación (14.2)], que es la fórmula general para encontrar las concentraciones de equilibrio. Sin embargo, como las concentraciones de reactivos y de productos se pueden expresar en distintas unidades, y dado que las especies que reaccionan no siempre están en la misma fase, es probable que haya más de un modo de expresar la constante de equilibrio para la *misma* reacción. Para comenzar, analizaremos reacciones en las que los reactivos y productos están en la misma fase.

Equilibrios homogéneos

El término ***equilibrio homogéneo*** se aplica a las reacciones en las que *todas las especies reactivas se encuentran en la misma fase*. La disociación del N_2O_4 es un ejemplo de equilibrio homogéneo en fase gaseosa. La constante de equilibrio, como se presenta en la ecuación (14.1), es

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

Observe que el subíndice en K_c indica que las concentraciones de las especies reactivas se expresan en molaridad o moles por litro. Las concentraciones de reactivos y productos en las reacciones de gases también se pueden expresar en términos de sus presiones parciales. De la ecuación (5.8) se deduce que, a una temperatura constante, la presión P de un gas está en relación directa con la concentración en mol/L del gas; es decir, $P = (n/V)RT$. Así, la constante para el proceso en equilibrio,

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

puede expresarse como

$$K_P = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} \tag{14.3}$$

donde P_{NO_2} y $P_{N_2O_4}$ son las presiones parciales de equilibrio (en atm) de NO_2 y N_2O_4, respectivamente. El subíndice en K_P indica que las concentraciones en el equilibrio están expresadas en términos de presiones.

Por lo general, K_c no es igual que K_P debido a que las presiones parciales de reactivos y productos no son iguales a sus concentraciones molares. Es posible deducir una relación simple entre K_c y K_P como sigue. Suponga el siguiente equilibrio en fase gaseosa:

$$a\text{A}(g) \rightleftharpoons b\text{B}(g)$$

donde a y b son los coeficientes estequiométricos. La constante de equilibrio K_c está dada por

$$K_c = \frac{[\text{B}]^b}{[\text{A}]^a}$$

y la expresión para K_P es

$$K_P = \frac{P_\text{B}^b}{P_\text{A}^a}$$

donde P_A y P_B son las presiones parciales de A y B. Si se supone un comportamiento de gas ideal,

$$P_AV = n_ART$$

$$P_A = \frac{n_ART}{V}$$

donde V es el volumen del recipiente en litros. Asimismo,

$$P_BV = n_BRT$$

$$P_B = \frac{n_BRT}{V}$$

Al sustituir estas relaciones en la expresión para K_P, obtenemos

$$K_P = \frac{\left(\frac{n_BRT}{V}\right)^b}{\left(\frac{n_ART}{V}\right)^a} = \frac{\left(\frac{n_B}{V}\right)^b}{\left(\frac{n_A}{V}\right)^a}(RT)^{b-a}$$

Ahora, tanto n_A/V como n_B/V tienen unidades de mol/L y se pueden sustituir por [A] y [B], de modo que

$$K_P = \frac{[B]^b}{[A]^a}(RT)^{\Delta n}$$
$$= K_c(RT)^{\Delta n} \quad (14.4)$$

donde

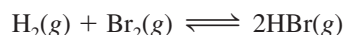
$$\Delta n = b - a$$
$$= \text{moles de productos gaseosos} - \text{moles de reactivos gaseosos}$$

Como las presiones suelen expresarse en atm, la constante de los gases R es 0.0821 L · atm/K · mol, y la expresión que relaciona K_P y K_c es

Para utilizar esta ecuación, las presiones en K_P deben expresarse en atm.

$$K_P = K_c(0.0821T)^{\Delta n} \quad (14.5)$$

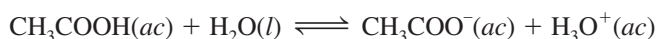
En general, $K_P \neq K_c$, excepto en el caso especial en el que $\Delta n = 0$, como en la mezcla en equilibrio de hidrógeno molecular, bromo molecular y bromuro de hidrógeno:

$$H_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2HBr(g)$$

En este caso, la ecuación (14.5) se escribe como

Cualquier número elevado a la potencia 0 es igual a 1.

$$K_P = K_c(0.0821T)^0$$
$$= K_c$$

La ionización del ácido acético (CH_3COOH) en agua es otro ejemplo de un equilibrio homogéneo:

$$CH_3COOH(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COO^-(ac) + H_3O^+(ac)$$

La constante de equilibrio es

$$K'_c = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH][H_2O]}$$

(Aquí usamos la prima de K_c para distinguirla de la forma final de la constante de equilibrio que se obtiene después.) En 1 L, o 1 000 g de agua, existen 1 000 g/(18.02 g/mol), o 55.5 moles de agua. En consecuencia, la "concentración" de agua, o $[H_2O]$, es de 55.5 mol/L, o 55.5 *M*. Ésta es una cantidad grande en comparación con la concentración de otras especies presentes en disolución (por lo general 1 *M* o menores), y suponemos que no cambia en forma apreciable durante el transcurso de una reacción. Así, la magnitud $[H_2O]$ la consideramos como una constante y la constante de equilibrio se reduce a

$$K_c = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

donde

$$K_c = K'_c[H_2O]$$

Constante de equilibrio y unidades

Observe que en general en la expresión de la constante de equilibrio no se incluyen unidades. En termodinámica, *K* se define en términos de *actividades* en vez de concentraciones. Para un sistema ideal, la actividad de una sustancia es la proporción de su concentración (o presión parcial) en relación con un valor estándar, el cual es 1 *M* (o 1 atm). Este procedimiento elimina todas las unidades pero no modifica la magnitud de la concentración o de la presión. En consecuencia, *K* no tiene unidades. Este procedimiento lo aplicaremos también en los equilibrios ácido-base y en los equilibrios de solubilidad (capítulos 15 y 16).

Para sistemas no ideales, las actividades no son exactamente iguales a las concentraciones, desde el punto de vista numérico. En algunos casos, las diferencias pueden ser apreciables. A menos que se señale lo contrario, en este libro se manejarán todos los sistemas como ideales.

Los ejemplos 14.1 a 14.3 muestran el procedimiento para escribir expresiones de constante de equilibrio y para calcular el valor de ésta y de las concentraciones en el equilibrio.

EJEMPLO 14.1

Escriba las expresiones para K_c y K_P, según sea el caso, para las siguientes reacciones reversibles en equilibrio:

a) $HF(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + F^-(ac)$
b) $2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$
c) $CH_3COOH(ac) + C_2H_5OH(ac) \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5(ac) + H_2O(l)$

Estrategia Tome en cuenta que: 1) la expresión K_P se aplica sólo a reacciones entre gases y 2) la concentración del disolvente (por lo general, agua) no aparece en la expresión de la constante de equilibrio.

Solución *a*) Como en esta reacción no hay gases presentes, no hacemos uso de K_P y sólo tenemos K_c.

$$K'_c = \frac{[H_3O^+][F^-]}{[HF][H_2O]}$$

El HF es un ácido débil, de modo que la cantidad de agua que se consume en la ionización del ácido es insignificante comparada con la cantidad de agua presente como disolvente. Por tanto, la expresión de la constante de equilibrio se reduce a

$$K_c = \frac{[H_3O^+][F^-]}{[HF]}$$

b)
$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[NO]^2[O_2]} \qquad K_P = \frac{P^2_{NO_2}}{P^2_{NO}P_{O_2}}$$

(*continúa*)

c) La constante de equilibrio K'_c está dada por:

$$K'_c = \frac{[CH_3COOC_2H_5][H_2O]}{[CH_3COOH][C_2H_5OH]}$$

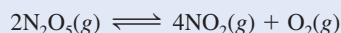
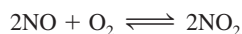
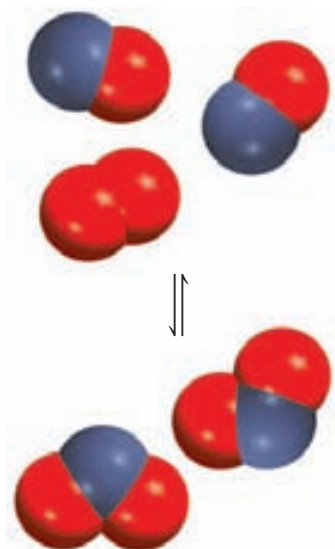
Como el agua formada en la reacción es insignificante comparada con el agua presente como disolvente, su concentración no cambia, y la nueva constante de equilibrio se expresa como

Problemas similares. 14.7, 14.8.

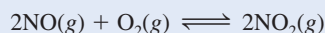
$$K_c = \frac{[CH_3COOC_2H_5]}{[CH_3COOH][C_2H_5OH]}$$

Ejercicio de práctica Escriba las expresiones para K_c y K_P para la descomposición del pentóxido de nitrógeno:

$$2N_2O_5(g) \rightleftharpoons 4NO_2(g) + O_2(g)$$

$2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$

EJEMPLO 14.2

Se ha estudiado el siguiente proceso en equilibrio a 230°C:

$$2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

En un experimento se encontró que las concentraciones de equilibrio de las especies reactivas son [NO] = 0.0542 *M*, $[O_2]$ = 0.127 *M* y $[NO_2]$ = 15.5 *M*. Calcule la constante de equilibrio (K_c) de la reacción a esta temperatura.

Estrategia Las concentraciones proporcionadas son concentraciones al equilibrio. Tienen unidades de mol/L, de manera que podemos calcular la constante de equilibrio (K_c) mediante la ley de acción de masas [ecuación (14.2)].

Solución La constante de equilibrio está dada por

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[NO]^2[O_2]}$$

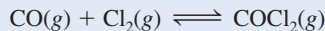
Si se sustituyen los valores de concentración, encontramos que

$$K_c = \frac{(15.5)^2}{(0.0542)^2(0.127)} = 6.44 \times 10^5$$

Verificación Observe que K_c no tiene unidades. Asimismo, la gran magnitud de K_c es congruente con la alta concentración del producto (NO_2) comparada con las concentraciones de los reactivos (NO y O_2).

Problema similar: 14.16.

Ejercicio de práctica El cloruro de carbonilo ($COCl_2$), también llamado fosgeno, se utilizó en la Primera Guerra Mundial como gas venenoso. Las concentraciones de equilibrio a 74°C para la reacción entre monóxido de carbono y cloro molecular que produce cloruro de carbonilo

$$CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$$

son [CO] = 1.2×10^{-2} *M*, $[Cl_2]$ = 0.054 *M* y $[COCl_2]$ = 0.14 *M*. Calcule la constante de equilibrio (K_c).

EJEMPLO 14.3

La constante de equilibrio K_P obtenida para la descomposición del pentacloruro de fósforo en tricloruro de fósforo y cloro molecular

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

es de 1.05 a 250°C. Si las presiones parciales en el equilibrio de PCl_5 y PCl_3 son de 0.875 atm y 0.463 atm, respectivamente, ¿cuál es la presión parcial de equilibrio del Cl_2 a esta temperatura?

Estrategia Las concentraciones de los gases reactivos están dadas en atm, de manera que podemos expresar la constante de equilibrio en K_P. A partir del valor conocido de K_P y de las presiones en el equilibrio de PCl_3 y PCl_5, podemos encontrar el valor de P_{Cl_2}.

Solución Primero, expresamos K_P en términos de las presiones parciales de las especies reactivas.

$$K_P = \frac{P_{PCl_3}P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}}$$

Sustituyendo las presiones parciales conocidas llegamos a

$$1.05 = \frac{(0.463)(P_{PCl_2})}{(0.875)}$$

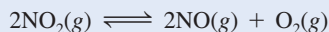
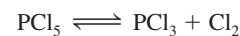
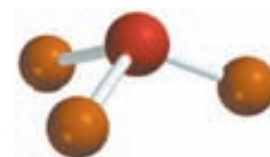
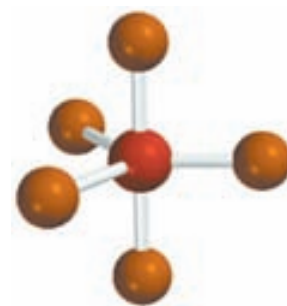
o

$$P_{Cl_2} = \frac{(1.05)(0.875)}{(0.463)} = 1.98 \text{ atm}$$

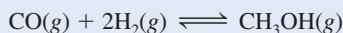
Verificación Observe que se ha añadido atm como unidad para P_{Cl_2}.

Problema similar. 14.19.

Ejercicio de práctica La constante de equilibrio K_P para la reacción

$$2NO_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + O_2(g)$$

es de 158 a 1 000 K. Calcule P_{O_2} si P_{NO_2} = 0.400 atm y P_{NO} = 0.270 atm.

EJEMPLO 14.4

El metanol (CH_3OH) se elabora industrialmente mediante la reacción

$$CO(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$$

La constante de equilibrio (K_c) para la reacción es de 10.5 a 220°C. ¿Cuál es el valor de K_P a esta temperatura?

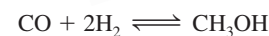
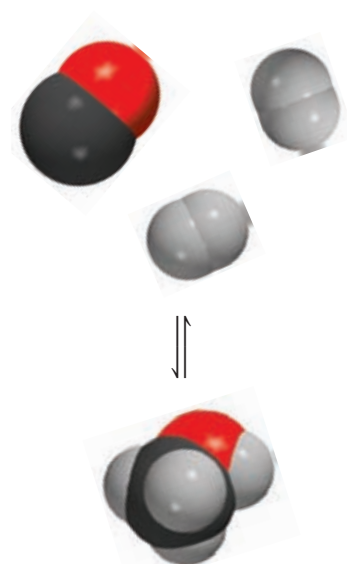
Estrategia La relación entre K_c y K_P está dada por la ecuación (14.5). ¿Cuál es el cambio en el número de moles de gases que se ha presentado de los reactivos al producto? Recuerde que

$$\Delta n = \text{moles de productos gaseosos} - \text{moles de reactivos gaseosos}$$

¿Qué unidad de temperatura debemos utilizar?

Solución La relación entre K_c y K_P es

$$K_P = K_c(0.0821T)^{\Delta n}$$

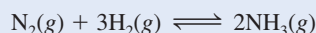
(continúa)

Debido a que $T = 273 + 220 = 493$ K y $\Delta n = 1 - 3 = -2$, tenemos

$$K_P = (10.5)(0.0821 \times 493)^{-2}$$
$$= 6.41 \times 10^{-3}$$

Verificación Observe que K_P, al igual que K_c, es una cantidad adimensional. Este ejemplo muestra que podemos obtener un valor diferente de la constante de equilibrio para la misma reacción, dependiendo de que la concentración se exprese en moles por litro o en atmósferas.

Problemas similares. 14.17, 14.18.

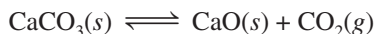
Ejercicio de práctica Para la reacción

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

K_P es 4.3×10^{-4} a 375°C. Calcule K_c para la reacción.

Equilibrios heterogéneos

Como es de esperar, una *reacción reversible en la que intervienen reactivos y productos en distintas fases conduce a un* ***equilibrio heterogéneo***. Por ejemplo, cuando el carbonato de calcio se calienta en un recipiente cerrado, se establece el siguiente equilibrio:

El mineral calcita está compuesto por carbonato de calcio, como el yeso y el mármol.

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

Los dos sólidos y el gas constituyen tres fases distintas. La constante de equilibrio se puede expresar como

$$K'_c = \frac{[CaO][CO_2]}{[CaCO_3]} \quad (14.6)$$

(De nuevo, la prima para K_c sirve para distinguirla de la forma final de la constante de equilibrio que se obtiene más adelante.) Sin embargo, la "concentración" de un sólido, al igual que su densidad, es una propiedad intensiva y no depende de la cantidad de sustancia presente. Por ejemplo, la "concentración molar" del cobre (densidad = 8.96 g/cm^3) a 20°C es la misma, ya sea para 1 gramo o 1 tonelada del metal:

$$[Cu] = \frac{8.96 \text{ g}}{1 \text{ cm}^3} \times \frac{1 \text{ mol}}{63.55 \text{ g}} = 0.141 \text{ mol/cm}^3 = 141 \text{ mol/L}$$

Por esta razón, los términos $[CaCO_3]$ y $[CaO]$ son en sí mismos constantes y se pueden combinar con la constante de equilibrio. En esta forma, la ecuación (14.6) se simplifica así

$$\frac{[CaCO_3]}{[CaO]} K'_c = K_c = [CO_2] \quad (14.7)$$

donde K_c, la "nueva" constante de equilibrio, queda expresada en términos de una sola concentración, la de CO_2. Observe que el valor de K_c no depende de la cantidad de $CaCO_3$ y CaO presentes, siempre y cuando algo de cada uno de éstos se encuentre en el equilibrio (figura 14.4).

Esta situación se puede simplificar si reemplazamos las concentraciones con las actividades. En termodinámica, la actividad de un sólido puro es 1. Por tanto, los términos de concentración tanto para $CaCO_3$ como para CaO son la unidad, y con base en la ecuación de equilibrio anterior podemos escribir $K_c = [CO_2]$. De manera similar, la actividad de un líquido puro también es igual a 1. Así, si un reactivo o producto es líquido, lo podemos omitir en la expresión de la constante de equilibrio.

Figura 14.4 En *a*) y *b*) la presión de equilibrio del CO_2 es la misma a la misma temperatura, sin importar la presencia de cantidades diferentes de $CaCO_3$ y CaO.

También podemos expresar la constante de equilibrio como

$$K_P = P_{CO_2} \tag{14.8}$$

En este caso, la magnitud de la constante de equilibrio es igual a la presión del gas CO_2, una magnitud fácil de medir.

EJEMPLO 14.5

Escriba las expresiones de las constantes de equilibrio K_c y K_P que correspondan a cada uno de los siguientes sistemas heterogéneos:

a) $(NH_4)_2Se(s) \rightleftharpoons 2NH_3(g) + H_2Se(g)$
b) $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(ac) + Cl^-(ac)$
c) $P_4(s) + 6Cl_2(g) \rightleftharpoons 4PCl_3(l)$

Estrategia Omitimos cualquier sólido puro o líquido puro en cualquier expresión de la constante de equilibrio debido a que sus respectivas actividades son iguales a 1.

Solución *a*) Como $(NH_4)_2Se$ es un sólido, la constante de equilibrio K_c está dada por

$$K_c = [NH_3]^2[H_2Se]$$

Podemos expresar también la constante de equilibrio K_P en términos de las presiones parciales de NH_3 y H_2Se:

$$K_P = P_{NH_3}^2 P_{H_2Se}$$

b) Aquí AgCl es un sólido, así que la constante de equilibrio está dada por

$$K_c = [Ag^+][Cl^-]$$

Dado que no hay gases presentes, no hay expresión de K_P.

c) Podemos observar que P_4 es un sólido y PCl_3 es un líquido, por lo que ninguno aparece en la expresión de la constante de equilibrio. Por tanto, el valor de K_c está dado por

$$K_c = \frac{1}{[Cl_2]^6}$$

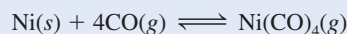
(*continúa*)

Podemos expresar también la constante de equilibrio en términos de la presión de Cl_2:

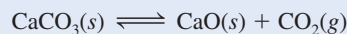
Problema similar: 14.8.

$$K_P = \frac{1}{P^6_{Cl_2}}$$

Ejercicio de práctica Escriba las expresiones de la constante de equilibrio K_c y K_P para la reacción que forma tetracarbonilníquel, un compuesto empleado para separar níquel de otras impurezas:

$$Ni(s) + 4CO(g) \rightleftharpoons Ni(CO)_4(g)$$

EJEMPLO 14.6

En el siguiente equilibrio heterogéneo

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

La presión de CO_2 es de 0.236 atm a 800°C. Calcule: *a*) K_P y *b*) K_c para la reacción a esta temperatura.

Estrategia Dado que los sólidos puros no aparecen en la expresión de la constante de equilibrio, la relación entre K_c y K_P está dada por la ecuación (14.5)

Solución. Usando la ecuación (14.8) escribimos

$$K_P = P_{CO_2}$$
$$= 0.236$$

b) A partir de la ecuación (14.5), sabemos que

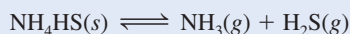
$$K_P = K_c(0.0821T)^{\Delta n}$$

En este caso, $T = 800 + 273 = 1\,073$ K y $\Delta n = 1$, así que al sustituir estos valores en la ecuación obtenemos

$$0.236 = K_c(0.0821 \times 1\,073)$$
$$K_c = 2.68 \times 10^{-3}$$

Problema similar: 14.22.

Ejercicio de práctica Considere el siguiente equilibrio a 395 K:

$$NH_4HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g)$$

La presión parcial de cada gas es de 0.265 atm. Calcule las magnitudes de K_P y K_c para la reacción.

Revisión de conceptos

¿Para cuál de las siguientes reacciones K_c es igual a K_P?

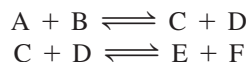
a) $4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightleftharpoons 4NO(g) + 6H_2O(g)$

b) $2H_2O_2(ac) \rightleftharpoons 2H_2O(l) + O_2(g)$

c) $PCl_3(g) + 3NH_3(g) \rightleftharpoons 3HCl(g) + P(NH_2)_3(g)$

Equilibrios múltiples

Las reacciones estudiadas hasta ahora son relativamente simples. Sin embargo, existen sistemas en equilibrio más complicados en los que las moléculas del producto de un equilibrio participan en un segundo proceso en equilibrio:

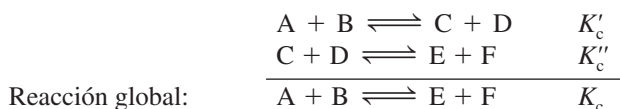
$$\begin{gathered}\mathrm{A} + \mathrm{B} \rightleftharpoons \mathrm{C} + \mathrm{D} \\ \mathrm{C} + \mathrm{D} \rightleftharpoons \mathrm{E} + \mathrm{F}\end{gathered}$$

Los productos C y D, formados en la primera reacción, reaccionan a su vez para formar los productos E y F. En el equilibrio, podemos expresar por separado dos constantes de equilibrio:

$$K_c' = \frac{[\mathrm{C}][\mathrm{D}]}{[\mathrm{A}][\mathrm{B}]}$$

y

$$K_c'' = \frac{[\mathrm{E}][\mathrm{F}]}{[\mathrm{C}][\mathrm{D}]}$$

La reacción global está dada por la suma de las dos reacciones

$$\begin{array}{lll} & \mathrm{A} + \mathrm{B} \rightleftharpoons \mathrm{C} + \mathrm{D} & K_c' \\ & \mathrm{C} + \mathrm{D} \rightleftharpoons \mathrm{E} + \mathrm{F} & K_c'' \\ \hline \text{Reacción global:} & \mathrm{A} + \mathrm{B} \rightleftharpoons \mathrm{E} + \mathrm{F} & K_c \end{array}$$

y la constante de equilibrio K_c para esta reacción global es

$$K_c = \frac{[\mathrm{E}][\mathrm{F}]}{[\mathrm{A}][\mathrm{B}]}$$

Podemos obtener esta misma expresión al multiplicar las constantes K_c' y K_c'':

$$K_c'K_c'' = \frac{[\mathrm{C}][\mathrm{D}]}{[\mathrm{A}][\mathrm{B}]} \times \frac{[\mathrm{E}][\mathrm{F}]}{[\mathrm{C}][\mathrm{D}]} = \frac{[\mathrm{E}][\mathrm{F}]}{[\mathrm{A}][\mathrm{B}]}$$

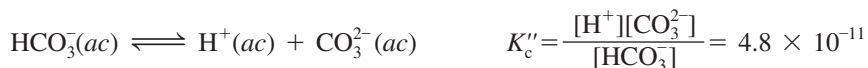
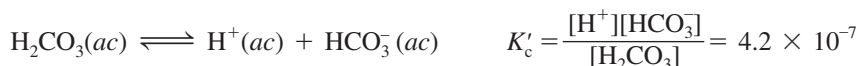
Por tanto,

$$K_c = K_c'K_c'' \tag{14.9}$$

Ahora, podemos enunciar una importante característica de los equilibrios múltiples: *Si una reacción se puede expresar como la suma de dos o más reacciones, la constante de equilibrio para la reacción global estará dada por el producto de las constantes de equilibrio de las reacciones individuales*.

La ionización de los ácidos dipróticos en disolución acuosa es uno de los numerosos ejemplos conocidos de equilibrios múltiples. Para la disociación del ácido carbónico (H_2CO_3) a 25°C se han determinado las siguientes constantes de equilibrio:

$$\mathrm{H_2CO_3}(ac) \rightleftharpoons \mathrm{H^+}(ac) + \mathrm{HCO_3^-}(ac) \qquad K_c' = \frac{[\mathrm{H^+}][\mathrm{HCO_3^-}]}{[\mathrm{H_2CO_3}]} = 4.2 \times 10^{-7}$$

$$\mathrm{HCO_3^-}(ac) \rightleftharpoons \mathrm{H^+}(ac) + \mathrm{CO_3^{2-}}(ac) \qquad K_c'' = \frac{[\mathrm{H^+}][\mathrm{CO_3^{2-}}]}{[\mathrm{HCO_3^-}]} = 4.8 \times 10^{-11}$$

La reacción global es la suma de estas dos reacciones

$$H_2CO_3(ac) \rightleftharpoons 2H^+(ac) + CO_3^{2-}(ac)$$

y la correspondiente constante de equilibrio está dada por

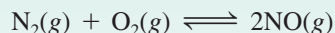
$$K_c = \frac{[H^+]^2[CO_3^{2-}]}{[H_2CO_3]}$$

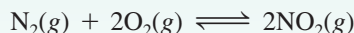
Empleando la ecuación (14.9) llegamos a

$$\begin{aligned} K_c &= K_c'K_c'' \\ &= (4.2 \times 10^{-7})(4.8 \times 10^{-11}) \\ &= 2.0 \times 10^{-17} \end{aligned}$$

Revisión de conceptos

Usted cuenta con la constante de equilibrio para la reacción

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$$

Suponga que desea calcular la constante de equilibrio para la reacción

$$N_2(g) + 2O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

¿Qué valor adicional de constante de equilibrio (para otra reacción) necesitaría para este cálculo? Suponga que todos los equilibrios se estudian a la misma temperatura.

La representación de *K* y la ecuación de equilibrio

Antes de concluir esta sección, examinaremos dos reglas importantes para escribir las constantes de equilibrio:

El inverso de x es $1/x$.

1. Cuando la ecuación de una reacción reversible se escribe en dirección opuesta, la constante de equilibrio es el inverso de la constante de equilibrio original. Así, si el equilibrio NO_2–N_2O_4 se escribe como

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

entonces, a 25°C

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = 4.63 \times 10^{-3}$$

Sin embargo, podemos representar de igual manera el equilibrio como

$$2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$$

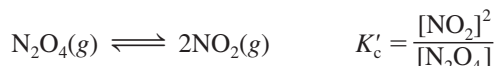
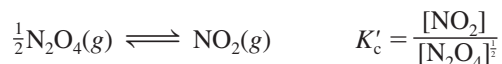
y la constante de equilibrio estará dada ahora por

$$K_c' = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2} = \frac{1}{K_c} = \frac{1}{4.63 \times 10^{-3}} = 216$$

Como se observa, $K_c = 1/K_c'$ o $K_cK_c' = 1.00$. Tanto K_c como K_c' son constantes de equilibrio válidas, pero no tiene sentido decir que la constante de equilibrio para el sistema NO_2–N_2O_4 es 4.63×10^{-3} o 216 si no se especifica cómo está escrita la ecuación de equilibrio.

2. El valor de K también depende de cómo esté balanceada la ecuación del equilibrio. Al examinar los exponentes en las siguientes expresiones que describen el mismo equilibrio:

$$\tfrac{1}{2}N_2O_4(g) \rightleftharpoons NO_2(g) \qquad K'_c = \frac{[NO_2]}{[N_2O_4]^{\frac{1}{2}}}$$

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g) \qquad K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

es claro que $K'_c = \sqrt{K_c}$. En la tabla 14.1 encontramos que $K_c = 4.63 \times 10^{-3}$; por tanto, $K'_c = 0.0680$.

De acuerdo con la ley de acción de masas, cada término de concentración en la expresión de la constante de equilibrio está elevado a una potencia igual a su coeficiente estequiométrico. Por tanto, si se duplica una ecuación química, la constante de equilibrio correspondiente será el cuadrado de su valor original; si se triplica la ecuación, la constante de equilibrio será el cubo del valor original, y así sucesivamente. El ejemplo del sistema NO_2–N_2O_4 muestra una vez más que es preciso escribir la ecuación química cuando se da el valor numérico de una constante de equilibrio.

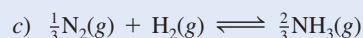
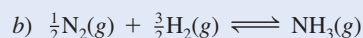
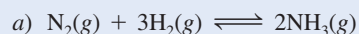
El ejemplo 14.7 trata sobre la relación entre las constantes de equilibrio de ecuaciones balanceadas de distinta manera, pero que describen la misma reacción.

EJEMPLO 14.7

La reacción en la que se produce amoniaco se puede escribir de varias formas:

a) $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

b) $\tfrac{1}{2}N_2(g) + \tfrac{3}{2}H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$

c) $\tfrac{1}{3}N_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons \tfrac{2}{3}NH_3(g)$

Escriba la expresión de la constante de equilibrio para cada ecuación. (Exprese las concentraciones de las especies reactivas en mol/L.)

d) ¿Cómo se relacionan entre sí las constantes de equilibrio?

Estrategia Se proporcionan tres diferentes expresiones para el mismo sistema reactivo. Recuerde que la expresión de la constante de equilibrio depende de cómo se ha hecho el balanceo de la ecuación; es decir, de los coeficientes estequiométricos empleados en la ecuación.

Solución

a) $$K_a = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

b) $$K_b = \frac{[NH_3]}{[N_2]^{\frac{1}{2}}[H_2]^{\frac{3}{2}}}$$

c) $$K_c = \frac{[NH_3]^{\frac{2}{3}}}{[N_2]^{\frac{1}{3}}[H_2]}$$

d) $$K_a = K_b^2$$
$$K_a = K_c^3$$
$$K_b^2 = K_c^3 \quad \text{o} \quad K_b = K_c^{\frac{3}{2}}$$

Problema similar: 14.20.

Ejercicio de práctica Escriba la expresión de la constante de equilibrio (K_c) para cada una de las reacciones siguientes y muestre cómo se relacionan entre sí: *a)* $3O_2(g) \rightleftharpoons 2O_3(g)$, *b)* $O_2(g) \rightleftharpoons \tfrac{2}{3}O_3(g)$.

Revisión de conceptos

A partir de la siguiente expresión para la constante de equilibrio, escriba una ecuación química balanceada para la reacción en fase gaseosa.

$$K_c = \frac{[NH_3]^2[H_2O]^4}{[NO_2]^2\,[H_2]^7}$$

Resumen de las reglas para escribir las expresiones de las constantes de equilibrio

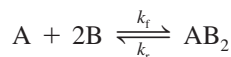
1. Las concentraciones de las especies reactivas en fase condensada se expresan en mol/L; en la fase gaseosa, las concentraciones se pueden expresar en mol/L o en atm. K_c se relaciona con K_P mediante una ecuación simple [ecuación (14.5)].
2. Las concentraciones de los sólidos puros, líquidos puros (en equilibrios heterogéneos) y los disolventes (en equilibrios homogéneos) no aparecen en las expresiones de la constante de equilibrio.
3. La constante de equilibrio (K_c o K_P) es una cantidad adimensional.
4. Al señalar un valor para la constante de equilibrio, necesitamos especificar la ecuación balanceada y la temperatura.
5. Si una reacción representa la suma de dos o más reacciones, la constante de equilibrio para la reacción global está dada por el producto de las constantes de equilibrio de las reacciones individuales.

14.3 Relación entre cinética química y equilibrio químico

La magnitud de K, que se definió en la ecuación (14.2), es constante a una temperatura dada y no depende de las variaciones de cada una de las concentraciones de equilibrio (repase la tabla 14.1). Este hecho se entiende si examinamos la cinética de las reacciones químicas y al mismo tiempo se tiene una idea más clara de los procesos de equilibrio.

Para un repaso de los mecanismos de reacción, vea la sección 13.5.

Suponga que la siguiente reacción reversible se lleva a cabo por un mecanismo que consta de un solo *paso elemental*, tanto en la dirección hacia la derecha como en el sentido inverso (a la izquierda):

$$A + 2B \underset{k_r}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} AB_2$$

La rapidez de la reacción hacia la derecha está dada por

$$\text{rapidez}_f = k_f[A][B]^2$$

y la rapidez de la reacción inversa está dada por

$$\text{rapidez}_r = k_r[AB_2]$$

donde k_f y k_r son las constantes de rapidez para las reacciones hacia la derecha y hacia la izquierda. En el equilibrio, cuando ya no se producen cambios netos, las dos rapideces deberán ser iguales:

$$\text{rapidez}_f = \text{rapidez}_r$$

o

$$k_f[A][B]^2 = k_r[AB_2]$$

$$\frac{k_f}{k_r} = \frac{[AB_2]}{[A][B]^2}$$

Debido a que k_f y k_r son constantes a una temperatura dada, su cociente también es una constante, la cual es igual a la constante de equilibrio K_c.

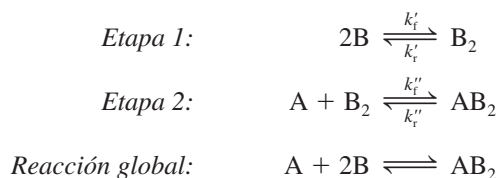
$$\frac{k_f}{k_r} = K_c = \frac{[AB_2]}{[A][B]^2}$$

Así, K_c siempre es una constante y no depende de las concentraciones en el equilibrio de las especies reactivas porque siempre es igual a k_f/k_r, el cociente de dos cantidades que en sí mismas son constantes a una temperatura dada. Como las constantes de rapidez sí dependen de la temperatura [vea la ecuación (13.11)], se deduce que la constante de equilibrio debe cambiar también con la temperatura.

Suponga ahora que la misma reacción transcurre en más de una etapa elemental. Suponga que ocurre a través de un mecanismo de dos etapas del siguiente modo:

Etapa 1: $$2B \underset{k'_r}{\overset{k'_f}{\rightleftharpoons}} B_2$$

Etapa 2: $$A + B_2 \underset{k''_r}{\overset{k''_f}{\rightleftharpoons}} AB_2$$

Reacción global: $$A + 2B \rightleftharpoons AB_2$$

Éste es un ejemplo de equilibrios múltiples como los que se describieron en la sección 14.2. Las expresiones para las constantes de equilibrio correspondientes son:

$$K' = \frac{k'_f}{k'_r} = \frac{[B_2]}{[B]^2} \tag{14.10}$$

$$K'' = \frac{k''_f}{k''_r} = \frac{[AB_2]}{[A]\,[B_2]} \tag{14.11}$$

Al multiplicar la ecuación (14.10) por la (14.11), obtenemos

$$K'K'' = \frac{[B_2][AB_2]}{[B]^2[A][B_2]} = \frac{[AB_2]}{[A][B]^2}$$

Para la reacción global, escribimos

$$K_c = \frac{[AB_2]}{[A][B]^2} = K'K''$$

Debido a que K' y K'' son constantes, K_c también es una constante. Este resultado lleva a generalizar el tratamiento de la reacción

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

Sin importar el hecho de que esta reacción se lleve a cabo por medio de un mecanismo de una o varias etapas, la expresión de la constante de equilibrio se puede escribir de acuerdo con la ley de acción de masas que se mostró en la ecuación (14.2):

$$K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

En resumen, desde el punto de vista de la cinética química, podemos observar que la constante de equilibrio de una reacción se expresa como una relación de las constantes de rapidez de las reacciones en un sentido y en el otro. Este análisis explica por qué la constante de equilibrio es una constante y por qué su valor cambia con la temperatura.

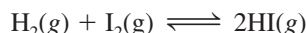
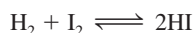
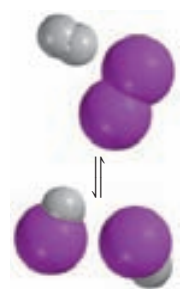
14.4 ¿Qué información proporciona la constante de equilibrio?

Hemos visto que la constante de equilibrio para una reacción dada se calcula a partir de las concentraciones de equilibrio conocidas. Cuando ya conocemos el valor de la constante de equilibrio, usamos la ecuación (14.2) para calcular las concentraciones de equilibrio desconocidas. Cabe recordar que la constante de equilibrio tiene un valor constante sólo si la temperatura no cambia. En general, la constante de equilibrio ayuda a predecir la dirección que seguirá una mezcla de reacción para lograr el equilibrio y también permite calcular las concentraciones de reactivos y de productos una vez alcanzado el equilibrio. En esta sección estudiaremos estas aplicaciones de la constante de equilibrio.

Predicción de la dirección de una reacción

$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$

La constante de equilibrio K_c para la reacción en la que se forma yoduro de hidrógeno a partir de hidrógeno y yodo moleculares en fase gaseosa

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

es de 54.3 a 430°C. Suponga que en cierto experimento se colocan 0.243 moles de H_2, 0.146 moles de I_2 y 1.98 moles de HI en un recipiente de 1.00 L a 430°C. ¿Habrá una reacción neta en la que se forme más I_2 y H_2 o más HI? Al insertar las concentraciones iniciales en la expresión de la constante de equilibrio, obtenemos

$$\frac{[HI]_0^2}{[H_2]_0[I_2]_0} = \frac{(1.98)^2}{(0.243)(0.146)} = 111$$

donde el subíndice 0 indica las concentraciones iniciales (antes de que se logre el equilibrio). Como el cociente $[HI]_0^2/[H_2]_0[I_2]_0$ es mayor que K_c, este sistema no está en equilibrio.

Tenga presente que el método para calcular *Q* es el mismo que para calcular *K*, salvo que se utilizan concentraciones que no están en equilibrio.

Para las reacciones que no han logrado el equilibrio, como en el caso anterior, al sustituir las concentraciones iniciales en la expresión de la constante de equilibrio obtenemos un ***cociente de reacción* (*Q_c*)**, en lugar de la constante de equilibrio. Para determinar la dirección de la reacción neta para llegar al equilibrio, comparamos los valores de Q_c y K_c. Esto da lugar a tres posibles situaciones:

- $Q_c < K_c$ La relación entre las concentraciones iniciales de productos y de reactivos es muy pequeña. Para alcanzar el equilibrio, los reactivos deben convertirse en productos, y el sistema va de izquierda a derecha (los reactivos se consumen para formar productos).
- $Q_c = K_c$ Las concentraciones iniciales son las concentraciones de equilibrio. El sistema está en equilibrio.
- $Q_c > K_c$ La relación entre las concentraciones iniciales de productos y de reactivos es muy grande. Para alcanzar el equilibrio, los productos deben transformarse en reactivos, de modo que el sistema va de derecha a izquierda (los productos se consumen y se forman los reactivos) para alcanzar el equilibrio.

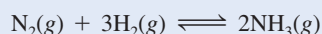
En la figura 14.5 se comparan K_c y Q_c.

El ejemplo 14.8 muestra la utilidad de Q_c para determinar la dirección de una reacción neta hacia el equilibrio.

Figura 14.5 La dirección de una reacción reversible para alcanzar el equilibrio depende de las magnitudes relativas de Q_c y K_c. Observe que K_c es una constante a una temperatura determinada, pero Q_c varía de acuerdo con las cantidades relativas de reactivos y productos presentes.

EJEMPLO 14.8

Al principio de una reacción hay 0.249 moles de N_2, 3.21×10^{-2} moles de H_2 y 6.42×10^{-4} moles de NH_3 en un matraz de 3.50 L a 375°C. Si la constante de equilibrio (K_c) para la reacción

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

es de 1.2 a esta temperatura, determine si el sistema está en equilibrio. Si no es así, prediga la dirección de la reacción neta.

Estrategia Se proporcionan las cantidades iniciales de gases (en moles) en un recipiente de volumen conocido (en litros), de manera que podemos calcular sus concentraciones molares y, por tanto, el cociente de reacción (Q_c). ¿De qué forma una comparación entre Q_c y K_c permite determinar si el sistema está en equilibrio o, si no lo está, cuál será la dirección de la reacción neta para alcanzar el equilibrio?

Solución Las concentraciones iniciales de las especies reactivas son

$$[N_2]_0 = \frac{0.249 \text{ mol}}{3.50 \text{ L}} = 0.0711\ M$$

$$[H_2]_0 = \frac{3.21 \times 10^{-2} \text{ mol}}{3.50 \text{ L}} = 9.17 \times 10^{-3}\ M$$

$$[NH_3]_0 = \frac{6.42 \times 10^{-4} \text{ mol}}{3.50 \text{ L}} = 1.83 \times 10^{-4}\ M$$

En seguida escribimos

$$Q_c = \frac{[NH_3]_0^2}{[N_2]_0[H_2]_0^3} = \frac{(1.83 \times 10^{-4})^2}{(0.0711)(9.17 \times 10^{-3})^3} = 0.611$$

Como Q_c es menor que K_c (1.2), el sistema no está en equilibrio. El resultado neto será un aumento en la concentración de NH_3 y una disminución en las concentraciones de N_2 y H_2. Así, la reacción neta irá de izquierda a derecha hasta que se alcance el equilibrio.

Problemas similares: 14.39, 14.40.

Ejercicio de práctica La constante de equilibrio (K_c) para la formación de cloruro de nitrosilo, un compuesto de color amarillo naranja, a partir de óxido nítrico y cloro molecular

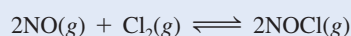
$$2NO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2NOCl(g)$$

tiene un valor de 6.5×10^4 a 35°C. En un experimento se mezclan 2.0×10^{-2} moles de NO, 8.3×10^{-3} moles de Cl_2 y 6.8 moles de NOCl en un matraz de 2.0 L. ¿En qué dirección el sistema alcanzará el equilibrio?

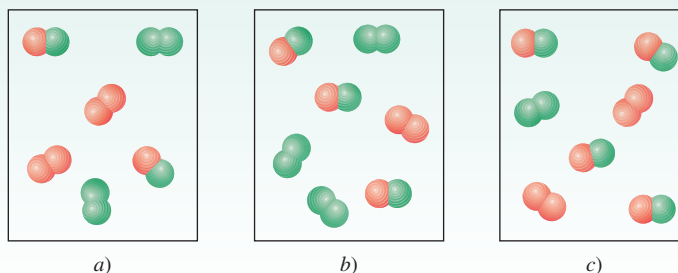
Figura 14.6 Equilibrio entre el *cis*-estilbeno y el *trans*-estilbeno. Observe que ambas moléculas tienen la misma fórmula molecular ($C_{14}H_{12}$) y también los mismos tipos de enlaces. Sin embargo, en el *cis*-estilbeno, los anillos de benceno están de un mismo lado del enlace C═C y los átomos de H están del otro, mientras que los anillos de benceno del *trans*-estilbeno (y los átomos de H) se encuentran en disposición diagonal con respecto al enlace C═C. Estos compuestos tienen diferentes puntos de fusión y momentos dipolares.

Revisión de conceptos

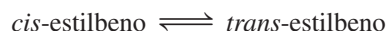
La constante de equilibrio (K_c) para la reacción $A_2 + B_2 \rightleftharpoons 2AB$ es de 3 a cierta temperatura. ¿Cuál de los siguientes diagramas corresponde a la reacción en equilibrio? Para aquellas mezclas que no están en equilibrio ¿el movimiento de la reacción neta será hacia la derecha o a la inversa para alcanzar el equilibrio?

a)

b)

c)

Cálculo de las concentraciones de equilibrio

Si conocemos la constante de equilibrio para una reacción dada, podemos calcular las concentraciones de la mezcla en equilibrio a partir de las concentraciones iniciales. De hecho, es frecuente que sólo se proporcionen las concentraciones iniciales de los reactivos. Considere el siguiente sistema en el que participan dos compuestos orgánicos, *cis*-estilbeno y *trans*-estilbeno, en un disolvente hidrocarbonado no polar (figura 14.6):

$$cis\text{-estilbeno} \rightleftharpoons trans\text{-estilbeno}$$

La constante de equilibrio (K_c) para este sistema es de 24.0 a 200°C. Suponga que al inicio sólo está presente *cis*-estilbeno en una concentración de 0.850 mol/L. ¿Cómo se calculan las concentraciones de *cis*- y *trans*-estilbeno en el equilibrio? De la estequiometría de la reacción vemos que por cada mol de *cis*-estilbeno transformado se genera un mol de *trans*-estilbeno. Sea x la concentración de equilibrio de este último compuesto en mol/L; por tanto, la concentración de *cis*-estilbeno debe ser $(0.850 - x)$ mol/L. Conviene resumir en una tabla los cambios de concentración de las especies como sigue:

El procedimiento para resolver concentraciones de equilibrio algunas veces se conoce como método ICE, acrónimo de inicial, cambio y equilibrio.

	cis-estilbeno ⇌	*trans*-estilbeno
Inicial (M):	0.850	0
Cambio (M):	$-x$	$+x$
Equilibrio (M):	$(0.850 - x)$	x

Un cambio positivo (+) representa un incremento de la concentración al equilibrio, y un cambio negativo (–), una disminución de esa concentración. A continuación escribimos la expresión de la constante de equilibrio

$$K_c = \frac{[trans\text{-estilbeno}]}{[cis\text{-estilbeno}]}$$

$$24.0 = \frac{x}{0.850 - x}$$

$$x = 0.816\ M$$

Una vez resuelta x, calculamos las concentraciones de equilibrio de *cis*-estilbeno y *trans*-estilbeno como sigue:

$$[cis\text{-estilbeno}] = (0.850 - 0.816)\ M = 0.034\ M$$
$$[trans\text{-estilbeno}] = 0.816\ M$$

Para verificar los resultados, sustituimos estas concentraciones de equilibrio para calcular K_c.

El método recién descrito para resolver problemas de constantes de equilibrio se puede resumir así:

1. Exprese las concentraciones de equilibrio de todas las especies en términos de las concentraciones iniciales y una sola variable x que representa el cambio de concentración.
2. Escriba la expresión de la constante de equilibrio en términos de las concentraciones de equilibrio. Si se conoce el valor de la constante de equilibrio, despeje y obtenga el valor de x.
3. Una vez conocida x, calcule las concentraciones de equilibrio de todas las especies.

En los ejemplos 14.9 y 14.10 se aplica este procedimiento de tres pasos.

EJEMPLO 14.9

Una mezcla de 0.500 moles de H_2 y 0.500 moles de I_2 se coloca en un recipiente de acero inoxidable de 1.00 L a 430°C. La constante de equilibrio K_c para la reacción $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ es de 54.3 a esta temperatura. Calcule las concentraciones de H_2, I_2 y HI en el equilibrio.

Estrategia Se proporcionan las cantidades iniciales de gases (en moles) en un recipiente de volumen conocido (en litros), de manera que podemos calcular sus concentraciones molares. Como al inicio no estaba presente el HI, el sistema no pudo estar en equilibrio. Por tanto, una parte del H_2 reaccionará con la misma cantidad de I_2 (¿por qué?) para formar HI hasta que el equilibrio se establezca.

Solución Aplicamos el procedimiento anterior para calcular las concentraciones de equilibrio.

Paso 1: La estequiometría de la reacción es: 1 mol de H_2 reacciona con 1 mol de I_2 para producir 2 moles de HI. Sea x la disminución en la concentración (en mol/L) de H_2 y de I_2 en el equilibrio. De esto, la concentración de HI en el equilibrio debe ser $2x$. Los cambios en las concentraciones se resumen como sigue:

	H_2	+	I_2	$\rightleftharpoons$	2HI
Inicial (M):	0.500		0.500		0.000
Cambio (M):	$-x$		$-x$		$+2x$
Equilibrio (M):	$(0.500 - x)$		$(0.500 - x)$		$2x$

Paso 2: La constante de equilibrio está dada por

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

Al sustituir los valores, tenemos

$$54.3 = \frac{(2x)^2}{(0.500 - x)(0.500 - x)}$$

Tomando la raíz cuadrada de ambos lados de la ecuación se obtiene

$$7.37 = \frac{2x}{0.500 - x}$$

$$x = 0.393\ M$$

(*continúa*)

Paso 3: Las concentraciones al equilibrio son

$$[H_2] = (0.500 - 0.393)\ M = 0.107\ M$$
$$[I_2] = (0.500 - 0.393)\ M = 0.107\ M$$
$$[HI] = 2 \times 0.393\ M = 0.786\ M$$

Verificación Puede verificar las respuestas calculando K_c con estas concentraciones de equilibrio. Recuerde que K_c es una constante para una reacción en particular a una determinada temperatura.

Problema similar: 14.48.

Ejercicio de práctica Considere la reacción del ejemplo 14.9. Empezando con una concentración de 0.040 *M* para HI, calcule las concentraciones de HI, H_2 y I_2 en el equilibrio.

EJEMPLO 14.10

Suponga que las concentraciones iniciales de H_2, I_2 y HI son de 0.00623 *M*, 0.00414 *M* y 0.0224 *M*, respectivamente, para la misma reacción y temperatura descritas en el ejemplo 14.9. Calcule las concentraciones en el equilibrio de estas especies.

Estrategia A partir de las concentraciones iniciales podemos calcular el cociente de reacción (Q_c) para ver si el sistema se encuentra en equilibrio o, si no, en qué dirección procederá la reacción neta para lograr el equilibrio. Una comparación entre K_c y Q_c también permite determinar si habrá un consumo en H_2 y en I_2 o en HI cuando se establezca el equilibrio.

Solución Primero calculamos Q_c como sigue:

$$Q_c = \frac{[HI]_0^2}{[N_2]_0[I_2]_0} = \frac{(0.0224)^2}{(0.00623)(0.00414)} = 19.5$$

Como Q_c (19.5) es menor que K_c (54.3), concluimos que la reacción neta procederá de izquierda a derecha hasta que se alcance el equilibrio (vea figura 14.4); es decir, habrá un consumo de H_2 y de I_2 y una ganancia en HI.

Paso 1: Sea *x* la disminución de la concentración (en mol/L) de H_2 y de I_2 en el equilibrio. De la estequiometría de la reacción se deduce que el aumento en la concentración de HI debe ser 2*x*. Estos cambios se resumen a continuación

	H_2	+	I_2	$\rightleftharpoons$	2HI
Inicial (*M*):	0.00623		0.00414		0.0224
Cambio (*M*):	$-x$		$-x$		$+2x$
Equilibrio (*M*):	$(0.00623 - x)$		$(0.00414 - x)$		$(0.0224 + 2x)$

Paso 2: La constante de equilibrio es

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

Sustituyendo los valores tenemos

$$54.3 = \frac{(0.0224 + 2x)^2}{(0.00623 - x)(0.00414 - x)}$$

(*continúa*)

No es posible resolver esta ecuación por el método simple de la raíz cuadrada, ya que las concentraciones iniciales de $[H_2]$ y $[I_2]$ no son iguales. Por tanto, necesitamos efectuar primero las multiplicaciones

$$54.3(2.58 \times 10^{-5} - 0.0104x + x^2) = 5.02 \times 10^{-4} + 0.0896x + 4x^2$$

Se agrupan los términos y tenemos

$$50.3x^2 - 0.654x + 8.98 \times 10^{-4} = 0$$

Ésta es una ecuación cuadrática de la forma $ax^2 + bx + c = 0$. La solución para una ecuación cuadrática (vea el apéndice 4) es

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Los valores de los coeficientes son $a = 50.3$, $b = -0.654$ y $c = 8.98 \times 10^{-4}$, por tanto,

$$x = \frac{0.654 \pm \sqrt{(-0.654)^2 - 4(50.3)(8.98 \times 10^{-4})}}{2 \times 50.3}$$

$$x = 0.0114\ M \qquad \text{o} \qquad x = 0.00156\ M$$

La primera solución es físicamente imposible, ya que las cantidades de H_2 y de I_2 que reaccionaron serían superiores a las que estaban presentes al principio. La segunda solución da la respuesta correcta. Observe que al resolver ecuaciones cuadráticas de este tipo, una de las respuestas siempre es físicamente imposible, así que es fácil elegir el valor para x.

Paso 3: En el equilibrio, las concentraciones son

$$[H_2] = (0.00623 - 0.00156)\ M = 0.00467\ M$$
$$[I_2] = (0.00414 - 0.00156)\ M = 0.00258\ M$$
$$[HI] = (0.0224 + 2 \times 0.00156)\ M = 0.0255\ M$$

Verificación Puede verificar las respuestas mediante el cálculo de K_c utilizando las concentraciones de equilibrio. Recuerde que K_c es una constante para una reacción en particular a temperatura determinada.

Ejercicio de práctica A 1 280°C la constante de equilibrio K_c para la reacción

$$Br_2(g) \rightleftharpoons 2Br(g)$$

es de 1.1×10^{-3}. Si las concentraciones iniciales son $[Br_2] = 6.3 \times 10^{-2}\ M$ y $[Br] = 1.2 \times 10^{-2}\ M$, calcule las concentraciones de estas especies en el equilibrio.

Problema similar: 14.88.

Los ejemplos 14.9 y 14.10 muestran que podemos calcular las concentraciones de todas las especies reactivas en el equilibrio si conocemos la constante de equilibrio y las concentraciones iniciales. Esta información es valiosa cuando necesitamos estimar el rendimiento de una reacción. Por ejemplo, si la reacción entre H_2 y I_2 para formar HI fuera completa, el número de moles de HI formado en el ejemplo 14.9 sería de 2×0.500 moles o 1.00 mol. Sin embargo, como el proceso está en equilibrio, la cantidad real de HI formado no sería mayor que 2×0.393 moles o 0.786 moles, un rendimiento de 78.6%.

14.5 Factores que afectan el equilibrio químico

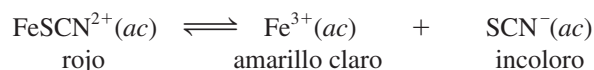
El equilibrio químico representa un balance entre las reacciones hacia la derecha y hacia la izquierda. En la mayoría de los casos, este balance es muy delicado. Los cambios en las condiciones experimentales pueden alterar el balance y desplazar la posición del equilibrio para que se forme mayor o menor cantidad de producto deseado. Por ejemplo, cuando decimos que la posición de equilibrio se desplaza a la derecha, significa que la reacción neta ahora va de izquierda a derecha. Las variables que se pueden controlar en forma experimental son la concentración, la presión, el volumen y la temperatura. En esta sección estudiaremos cómo influye cada una de estas variables en el sistema de reacción en equilibrio; asimismo, analizaremos el efecto de un catalizador sobre el equilibrio.

Principio de Le Châtelier

Existe una regla general que ayuda a predecir en qué dirección se desplazará una reacción en equilibrio cuando hay un cambio de concentración, presión, volumen o temperatura. Esta regla, conocida como el ***principio de Le Châtelier***,[3] establece que *si se presenta una perturbación externa sobre un sistema en equilibrio, el sistema se ajustará de tal manera que se cancele parcialmente dicha perturbación en la medida que el sistema alcanza una nueva posición de equilibrio.* El término "perturbación" significa aquí un cambio de concentración, presión, volumen o temperatura que altera el estado de equilibrio de un sistema. El principio de Le Châtelier se utiliza para valorar los efectos de tales cambios.

Cambios en la concentración

El tiocianato de hierro(III) [$Fe(SCN)_3$], se disuelve fácilmente en agua y da como resultado una disolución de color rojo por la presencia del ion $FeSCN^{2+}$ hidratado. El equilibrio entre el ion $FeSCN^{2+}$ no disociado y los iones Fe^{3+} y SCN^- está dado por

$$\underset{\text{rojo}}{FeSCN^{2+}(ac)} \rightleftharpoons \underset{\text{amarillo claro}}{Fe^{3+}(ac)} + \underset{\text{incoloro}}{SCN^-(ac)}$$

¿Qué sucede cuando agregamos tiocianato de sodio (NaSCN) a esta disolución? En este caso, la perturbación sobre el sistema en equilibrio es un aumento en la concentración de SCN^- (debido a la disociación del NaSCN). Para contrarrestar esta perturbación, algunos iones Fe^{3+} reaccionan con los iones SCN^- añadidos y el equilibrio se desplaza de derecha a izquierda:

$$FeSCN^{2+}(ac) \longleftarrow Fe^{3+}(ac) + SCN^-(ac)$$

Tanto Na^+ como NO_3^- son iones espectadores incoloros.

Por consiguiente, el color rojo de la disolución se vuelve más intenso (figura 14.7). De igual modo, si agregamos nitrato de hierro(III) [$Fe(NO_3)_3$] a la disolución original, el color rojo también se acentúa porque los iones Fe^{3+} añadidos [provenientes del $Fe(NO_3)_3$] desplazarán el equilibrio de derecha a izquierda.

Suponga ahora que se agrega algo de ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) a la disolución original. El ácido oxálico se ioniza en agua y forma el ion oxalato $C_2O_4^{2-}$, el cual se une fuertemente a los iones Fe^{3+} libres. Estos iones se consumen a medida que se forma el ion estable $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ de color amarillo. En consecuencia, se disocian más unidades de $FeSCN^{2+}$ y el equilibrio se desplaza de izquierda a derecha:

$$FeSCN^{2+}(ac) \longrightarrow Fe^{3+}(ac) + SCN^-(ac)$$

El ácido oxálico algunas veces se emplea para eliminar de las bañeras las manchas que están compuestas por óxido, o Fe_2O_3.

La disolución roja se volverá amarilla debido a los iones $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ formados.

[3] Henri Louis Le Châtelier (1850-1936). Químico francés. Le Châtelier realizó trabajos en el área de la metalurgia, cementos, cristales, combustibles y explosivos. También destacó por sus habilidades en administración industrial.

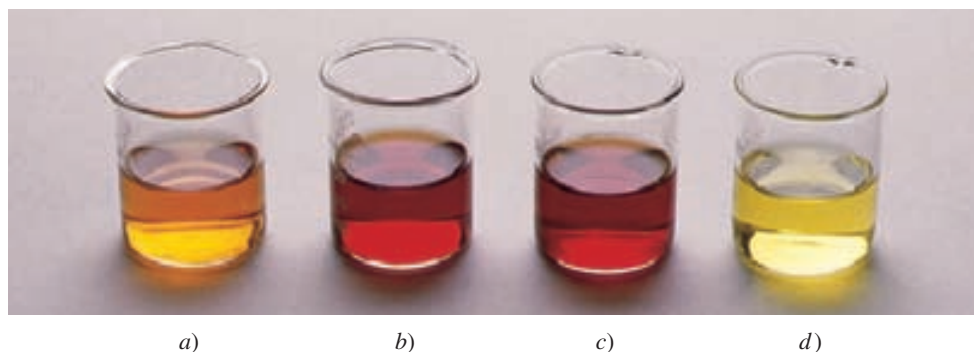



Figura 14.7 Efecto del cambio de concentración en la posición de equilibrio. *a*) Disolución acuosa de $Fe(SCN)_3$. El color de la disolución se debe a los iones rojos $FeSCN^{2+}$ y a los amarillos Fe^{3+}. *b*) Después de la adición de un poco de NaSCN a la disolución en *a*), el equilibrio se desplaza hacia la izquierda. *c*) Después de la adición de un poco de $Fe(NO_3)_3$ a la disolución en *a*), el equilibrio se desplaza hacia la izquierda. *d*) Después de la adición de un poco de $H_2C_2O_4$ a la disolución en *a*), el equilibrio se desplaza hacia la derecha. El color amarillo se debe a los iones $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$.

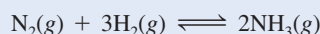
Este experimento demuestra que todos los reactivos y productos se encuentran en el sistema de reacción en equilibrio. Además, al aumentar las concentraciones de los productos (Fe^{3+} o SCN^-), el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, y al disminuir la concentración del producto Fe^{3+}, el equilibrio se desplaza hacia la derecha. Estos cambios son los que predicen el principio de Le Châtelier.

El efecto del cambio de concentración en la posición de equilibrio se muestra en el ejemplo 14.11.

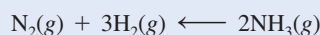
El principio de Le Châtelier simplemente resume el comportamiento observado de los sistemas en equilibrio; por tanto, no es correcto decir que en un equilibrio determinado el desplazamiento tiene lugar "debido al" principio de Le Châtelier.

EJEMPLO 14.11

A 720°C, la constante de equilibrio K_c para la reacción

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

es de 2.37×10^{-3}. En cierto experimento, las concentraciones de equilibrio son: $[N_2] = 0.683$ *M*, $[H_2] = 8.80$ *M* y $[NH_3] = 1.05$ *M*. Suponga que se añade cierta cantidad de NH_3 a la mezcla de modo que su concentración aumenta a 3.65 *M*. *a*) Utilice el principio de Le Châtelier para predecir en qué dirección se desplazará la reacción neta para alcanzar un nuevo equilibrio. *b*) Confirme su predicción calculando el cociente de reacción Q_c y comparando su valor con el de K_c.

Estrategia *a*) ¿Cuál es la perturbación aplicada al sistema? ¿Cómo se ajusta el sistema para compensar la perturbación? *b*) En el instante en que se añade un poco de NH_3, el sistema deja de estar en equilibrio. ¿Cómo se calcula Q_c para la reacción en este punto? ¿De qué manera la comparación entre Q_c y K_c aporta datos acerca de la dirección de la reacción neta para alcanzar el equilibrio?

Solución *a*) La tensión aplicada al sistema es la adición de NH_3. Para contrarrestar este efecto, una parte del NH_3 reacciona para producir N_2 y H_2 hasta que se establece un nuevo equilibrio. Por tanto, la reacción neta se desplaza de derecha a izquierda, es decir,

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longleftarrow 2NH_3(g)$$

b) Al instante en el que se añade un poco de NH_3, el sistema deja de estar en equilibrio. El cociente de reacción está dado por

$$Q_c = \frac{[NH_3]_0^2}{[N_2]_0[N_2]_0^3}$$
$$= \frac{(3.65)^2}{(0.683)(8.80)^3}$$
$$= 2.86 \times 10^{-2}$$

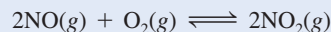
Como este valor es mayor que 2.37×10^{-3}, la reacción neta se desplaza de derecha a izquierda hasta que Q_c se haga igual a K_c.

(*continúa*)

Problema similar: 14.46.

En la figura 14.8 se muestran los cambios cualitativos en las concentraciones de las especies reactivas.

Ejercicio de práctica A 430°C, la constante de equilibrio (K_P) para la reacción

$$2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

es de 1.5×10^5. En un experimento, las presiones iniciales de NO, O_2 y NO_2 son de 2.1×10^{-3} atm, 1.1×10^{-2} atm y 0.14 atm, respectivamente. Calcule Q_P y prediga en qué dirección se desplazará la reacción neta para alcanzar el equilibrio.

Cambios en el volumen y la presión

Los cambios de presión normalmente no alteran las concentraciones de las especies reactivas en fase condensada (por ejemplo, en disolución acuosa), ya que los líquidos y los sólidos son prácticamente incompresibles. En cambio, las concentraciones de los gases son muy susceptibles a los cambios de presión. Al examinar de nuevo la ecuación (5.8):

$$PV = nRT$$

$$P = \left(\frac{n}{V}\right)RT$$

se nota que P y V se relacionan en forma inversa: a mayor presión menor volumen, y viceversa. Observe también que el término (n/V) es la concentración del gas en mol/L, y varía directamente con la presión.

Suponga que el sistema en equilibrio

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

está dentro de un cilindro acoplado a un émbolo móvil. ¿Qué pasaría si aumentamos la presión de los gases empujando el émbolo a temperatura constante? Como el volumen disminuye, la concentración (n/V) de NO_2 y de N_2O_4 aumenta. Dado que la concentración de NO_2 está elevada al cuadrado en la expresión de la constante de equilibrio, el incremento de la presión aumenta el numerador más que el denominador. El sistema ya no está en equilibrio, así que

$$Q_c = \frac{[NO_2]_0^2}{[N_2O_4]_0}$$

Figura 14.8 Cambios en la concentración del H_2, N_2 y NH_3 después de la adición de NH_3 a la mezcla de equilibrio. Cuando se establece el nuevo equilibrio, todas las concentraciones cambian pero K_c permanece igual debido a que la temperatura permanece constante.

Por consiguiente, $Q_c > K_c$, y la reacción neta se desplazará hacia la izquierda hasta que $Q_c = K_c$ (figura 14.9). Por el contrario, una disminución en la presión (aumento de volumen) hará que $Q_c < K_c$, y la reacción neta se desplazará hacia la derecha hasta que $Q_c = K_c$. (Esta conclusión también se puede predecir mediante el principio de Le Châtelier.)

En general, un aumento en la presión (disminución de volumen) favorece la reacción neta que reduce el número total de moles de gases (en este caso, la reacción hacia la izquierda), y una disminución en la presión (aumento de volumen) favorece la reacción neta que aumenta el número total de moles de gases (aquí, la reacción hacia la derecha). Para las reacciones en las que no cambia el número de moles de gases, el cambio de presión (o de volumen) no modifica la posición de equilibrio.

Es posible modificar la presión de un sistema sin cambiar su volumen. Suponga que el sistema NO_2–N_2O_4 está contenido en un recipiente de acero inoxidable de volumen constante. Aumentamos la presión total en el recipiente añadiendo un gas inerte (por ejemplo, helio) al sistema en equilibrio. La adición de helio a volumen constante aumenta la presión total del gas

y disminuyen las fracciones molares de NO_2 y de N_2O_4; pero la presión parcial de cada gas, dada por el producto de su fracción molar y la presión total, no cambia (vea la sección 5.6). Por consiguiente, en tales casos la presencia de un gas inerte no altera el equilibrio.

El ejemplo 14.12 muestra el efecto del cambio de presión sobre la posición de equilibrio.

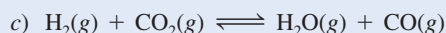
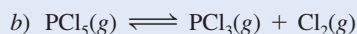
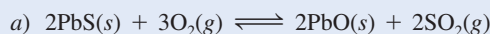
Figura 14.9 El efecto de un incremento de la presión en el equilibrio de $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$.

EJEMPLO 14.12

Considere los siguientes sistemas en equilibrio:

a) $2PbS(s) + 3O_2(g) \rightleftharpoons 2PbO(s) + 2SO_2(g)$

b) $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$

c) $H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$

Prediga la dirección de la reacción neta en cada caso al aumentar la presión (disminución del volumen) del sistema a temperatura constante.

Estrategia Un cambio en la presión puede afectar sólo el volumen de un gas, pero no el de un sólido debido a que éstos (y los líquidos) son más difíciles de comprimir. La tensión aplicada es un incremento en la presión. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el sistema se ajustará para compensar parcialmente esta tensión. En otras palabras, el sistema se ajustará para disminuir la presión. Esto se puede lograr al desplazarse hacia el lado de la ecuación que tiene menos moles de gas. Recuerde que la presión es directamente proporcional a los moles del gas: $PV = nRT$, de manera que $P \propto n$.

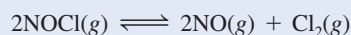
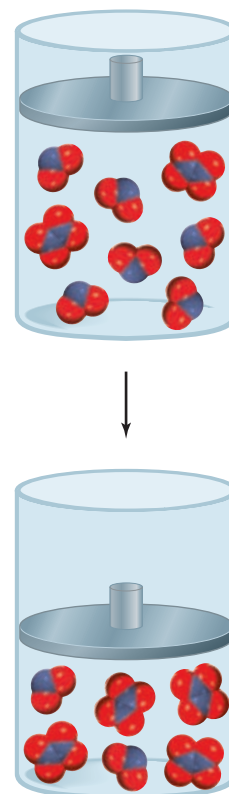
Solución *a)* Considere sólo las moléculas gaseosas. En la ecuación balanceada hay 3 moles de reactivos gaseosos y 2 moles de productos gaseosos. Por tanto, la reacción neta se desplazará hacia los productos (hacia la derecha) cuando aumente la presión.

b) El número de moles de productos es 2 y el de los reactivos es 1; por tanto, la reacción neta se desplazará hacia la izquierda, es decir, hacia los reactivos.

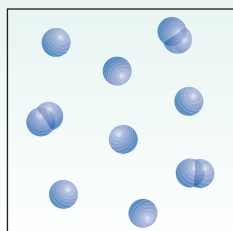
c) El número de moles de productos es igual al número de moles de reactivos, de manera que el cambio de presión no tiene efecto sobre el equilibrio.

Verificación En cada caso, la predicción es congruente con el principio de Le Châtelier.

Ejercicio de práctica Para la reacción de equilibrio donde participan cloruro de nitrosilo, óxido nítrico y cloro molecular

$$2NOCl(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + Cl_2(g)$$

Prediga en qué dirección se desplazará la reacción neta como consecuencia de una disminución en la presión (incremento de volumen) del sistema a temperatura constante.

Problema similar: 14.56.

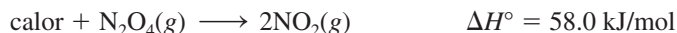
Revisión de conceptos

El siguiente diagrama muestra la reacción gaseosa $2A \rightleftharpoons A_2$ en equilibrio. Si la presión disminuye al aumentar el volumen a temperatura constante, ¿cómo cambiarían las concentraciones de A y A_2 al establecerse un nuevo equilibrio?

Cambios en la temperatura

Los cambios de concentración, presión o volumen pueden alterar la posición de equilibrio, es decir, las cantidades relativas de reactivos y productos, pero no modifican el valor de la constante de equilibrio. Ésta sólo se altera con los cambios en la temperatura. Para entender esto, consideremos la reacción

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

La reacción hacia la derecha es endotérmica (absorbe calor, $\Delta H° > 0$):

$$\text{calor} + N_2O_4(g) \longrightarrow 2NO_2(g) \qquad \Delta H° = 58.0 \text{ kJ/mol}$$

por lo que la reacción inversa es exotérmica (libera calor, $\Delta H° < 0$):

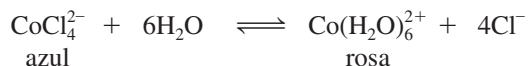
$$2NO_2(g) \longrightarrow N_2O_4(g) + \text{calor} \qquad \Delta H° = -58.0 \text{ kJ/mol}$$

En el equilibrio a una temperatura determinada, el efecto térmico neto es cero porque no hay una reacción neta. Si tratamos el calor como si fuera un reactivo químico, entonces una elevación en la temperatura "agrega" calor al sistema y una caída en la temperatura "retira" calor del sistema. Como en un cambio de cualquier otro parámetro (concentración, presión, o volumen), el sistema se desplaza para reducir el efecto del cambio. Por tanto, un incremento en la temperatura favorece la dirección endotérmica de la reacción (de izquierda a derecha en la ecuación de equilibrio), que disminuye $[N_2O_4]$ e incrementa $[NO_2]$. Un descenso en la temperatura favorece la dirección exotérmica de la reacción (de derecha a izquierda en la ecuación de equilibrio), que disminuye $[NO_2]$ y aumenta $[N_2O_4]$. En consecuencia, la constante de equilibrio, dada por

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

aumenta cuando el sistema se calienta y disminuye cuando el sistema se enfría (figura 14.10).

Como otro ejemplo, considere el equilibrio entre los siguientes iones:

$$\underset{\text{azul}}{CoCl_4^{2-}} + 6H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{rosa}}{Co(H_2O)_6^{2+}} + 4Cl^-$$

La formación de $CoCl_4^{2-}$ es un proceso endotérmico. Con el calentamiento, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda y la disolución se vuelve azul. El enfriamiento favorece la reacción exotérmica [la formación de $Co(H_2O)_6^{2+}$] y la disolución se torna rosa (figura 14.11).

En resumen, *un aumento en la temperatura favorece una reacción endotérmica y una disminución de temperatura favorece una reacción exotérmica*.

a)

b)

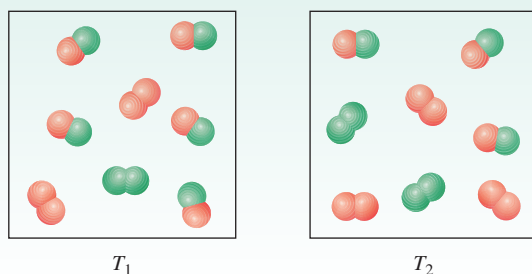
Figura 14.10 *a*) Dos bombillas que contienen una mezcla de gases de NO_2 y N_2O_4 en equilibrio. *b*) Cuando se sumerge una bombilla en agua helada (izquierda) el color se aclara, lo que indica la formación del gas N_2O_4 incoloro. Cuando se sumerge la otra bombilla en agua caliente, su color se oscurece, lo que indica un incremento en NO_2.

Figura 14.11 (Izquierda) el calentamiento favorece la formación del ion azul $CoCl_4^{2-}$. (Derecha) el enfriamiento favorece la formación del ion rosa $Co(H_2O)_6^{2+}$.

Revisión de conceptos

Los diagramas mostrados aquí representan la reacción $X_2 + Y_2 \rightleftharpoons 2XY$ en equilibrio a dos temperaturas ($T_2 > T_1$). ¿La reacción es endotérmica o exotérmica?

T_1

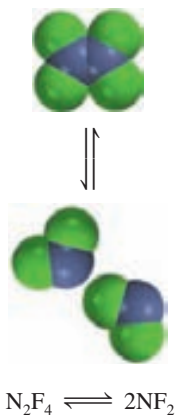
T_2

Efecto de un catalizador

Sabemos que un catalizador aumenta la rapidez de una reacción al reducir la energía de activación de la reacción (sección 13.6). Sin embargo, un catalizador disminuye la energía de activación de la reacción hacia la derecha y de la reacción hacia la izquierda en la misma magnitud, como se muestra en la figura 13.23. Podemos concluir que la presencia de un catalizador no modifica la constante de equilibrio, y tampoco desplaza la posición de un sistema en equilibrio. Si un catalizador se añade a una mezcla de reacción que no está en equilibrio, sólo provocará que la mezcla alcance más rápido el equilibrio. La misma mezcla en equilibrio se obtendría sin el catalizador, pero habría que esperar más tiempo.

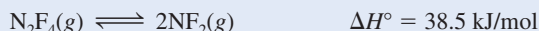
Resumen de los factores que pueden modificar la posición del equilibrio

Hasta aquí hemos analizado cuatro maneras en las que se puede alterar un sistema de reacción en equilibrio. Es importante recordar que, de las cuatro, *sólo un cambio en la temperatura modifica el valor de la constante de equilibrio*. Los cambios en concentración, presión y volumen pueden cambiar las concentraciones de equilibrio en la mezcla de reacción, pero no modifican la constante de equilibrio, en tanto que la temperatura no cambie. Un catalizador puede acelerar el proceso, pero no tiene efecto sobre la constante de equilibrio o sobre las concentraciones en equilibrio de las especies reactivas. En las secciones de *Química en acción*, en las página 645 y 646, se describen dos procesos que ilustran los efectos producidos al cambiar las condiciones de los procesos en equilibrio.

Los efectos de los cambios en la temperatura, concentración y presión, así como la adición de un gas inerte a un sistema en equilibrio se tratan en el ejemplo 14.3.

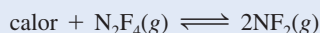
$N_2F_4 \rightleftharpoons 2NF_2$

EJEMPLO 14.13

Considere el siguiente proceso en equilibrio entre el tetrafluoruro de dinitrógeno (N_2F_4) y el difluoruro de nitrógeno (NF_2):

$$N_2F_4(g) \rightleftharpoons 2NF_2(g) \qquad \Delta H° = 38.5 \text{ kJ/mol}$$

Prediga los cambios en el equilibrio si *a*) la mezcla de reacción se calienta a volumen constante; *b*) el gas N_2F_4 se retira de la mezcla de reacción a temperatura y volumen constantes; *c*) se disminuye la presión de la mezcla de reacción a temperatura constante, y *d*) se agrega un catalizador a la mezcla reactiva.

Estrategia *a*) ¿Qué indica el signo $\Delta H°$ acerca del cambio calorífico (endotérmico o exotérmico) para la reacción de izquierda a derecha? *b*) ¿Retirar una parte de N_2F_4 incrementa o disminuye el Q_c de la reacción? *c*) ¿La disminución en la presión cambiará el volumen del sistema? *d*) ¿Cuál es la función de un catalizador?, ¿cómo afecta a un sistema reactivo que no se encuentra en equilibrio?, ¿y a uno que se encuentra en equilibrio?

Solución *a*) La perturbación aplicada es el calor agregado al sistema. Observe que la reacción $N_2F_4 \longrightarrow 2NF_2$ es un proceso endotérmico ($\Delta H° > 0$), el cual absorbe calor de los alrededores. Por tanto, podemos pensar en el calor como un reactivo

$$\text{calor} + N_2F_4(g) \rightleftharpoons 2NF_2(g)$$

El sistema se ajustará al retirar una parte del calor agregado al experimentar una reacción de descomposición (de izquierda a derecha). En consecuencia, la constante de equilibrio

$$K_c = \frac{[NF_2]^2}{[N_2F_4]}$$

aumentará al incrementarse la temperatura debido a que la concentración de NF_2 se ha incrementado y la de N_2F_4 ha disminuido. Recuerde que la constante de equilibrio es una constante sólo a una temperatura particular. Si la temperatura cambia, la constante de equilibrio también cambia.

b) La perturbación aquí es la remoción del gas N_2F_4. El sistema cambiará para reponer parte del N_2F_4 removido. Por tanto, el sistema cambia de derecha a izquierda hasta que se alcance el equilibrio. Como resultado, algo de NF_2 se combina para formar N_2F_4.

Comentario En este caso, la constante de equilibrio permanece sin cambio dado que la temperatura permanece constante. Parecería que K_c debiera cambiar dado que NF_2 se combina para producir N_2F_4. Sin embargo, recuérdese que al principio se removió cierta cantidad de N_2F_4. El sistema se ajusta para reponer sólo una parte de éste, de tal manera que la cantidad global de N_2F_4 ha disminuido. De hecho, al momento que se restablece el equilibrio, han disminuido las cantidades de NF_2 y de N_2F_4. Al observar la expresión de la constante de equilibrio, notamos que si se divide un numerador más pequeño entre un denominador más pequeño se obtiene el mismo valor de K_c.

c) La perturbación aplicada es una disminución de la presión (que se acompaña de un incremento en el volumen del gas). El sistema cambiará para compensar la tensión mediante el incremento de la presión. Recuerde que la presión es directamente proporcional al número de moles del gas. En la ecuación balanceada se observa que la formación de NF_2 a partir de N_2F_4 incrementa el número total de moles de gases y, por tanto, la presión. Así, el sistema cambia de izquierda a derecha para restablecer el equilibrio. La constante de equilibrio no cambia puesto que la temperatura se mantiene constante.

d) La función de un catalizador es incrementar la rapidez de una reacción. Si se agrega un catalizador al sistema reactivo que no está en equilibrio, el sistema alcanzará el equilibrio

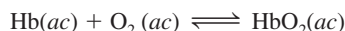
(*continúa*)

QUÍMICA *en acción*

La vida a grandes alturas y la producción de hemoglobina

En el cuerpo humano es necesario mantener innumerables equilibrios químicos para asegurar su bienestar fisiológico. Si las condiciones ambientales cambian, el cuerpo se debe adaptar para mantener un funcionamiento adecuado. Las consecuencias de un cambio repentino de altitud ejemplifican este hecho. Volar desde San Francisco, que está a nivel del mar, a la ciudad de México, donde la elevación es de 2.3 km (1.4 millas), o escalar una montaña de 3 km en dos días puede provocar dolor de cabeza, náuseas, fatiga extrema y otras molestias. Todos estos efectos son síntomas de hipoxia, es decir, una deficiencia en la cantidad de oxígeno que llega a los tejidos corporales. En casos graves, la víctima puede caer en estado de coma e incluso morir si no se le trata en forma adecuada. Sin embargo, una persona que vive a gran altura durante semanas o meses se recupera en forma gradual de la enfermedad de las alturas y se adapta al bajo contenido de oxígeno en la atmósfera, de tal manera que puede funcionar normalmente.

La combinación de oxígeno con la molécula de hemoglobina (Hb), que transporta el oxígeno a través de la sangre, es una reacción compleja, pero para los fines de este ensayo se puede representar mediante una ecuación simplificada:

$$\text{Hb}(ac) + \text{O}_2\,(ac) \rightleftharpoons \text{HbO}_2(ac)$$

donde HbO_2 es la oxihemoglobina, el complejo de hemoglobina y oxígeno que es el que en realidad lleva el oxígeno a los tejidos. La constante de equilibrio es

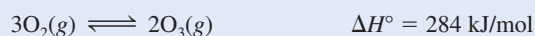
$$K_c = \frac{[\text{HbO}_2]}{[\text{Hb}][\text{O}_2]}$$

A una altitud de 3 km, la presión parcial del oxígeno es de sólo 0.14 atm, comparada con 0.2 atm a nivel del mar. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, una disminución en la concentración de oxígeno desplazará el equilibrio de la ecuación anterior hacia la izquierda. Este cambio reduce el aporte de oxihemoglobina a los tejidos y provoca hipoxia. Si se le da el tiempo suficiente, el organismo supera este problema formando más moléculas de hemoglobina y el equilibrio volverá a desplazarse gradualmente en favor de la formación de oxihemoglobina. El aumento en la producción de hemoglobina que satisfaga las necesidades fundamentales del organismo tarda de dos a tres semanas, y es probable que se requieran varios años para regresar a la capacidad plena. Se ha demostrado que los residentes de las zonas a gran altura tienen niveles altos de hemoglobina en la sangre; ¡a veces hasta 50% más que las personas que viven al nivel del mar!

Los montañistas necesitan semanas, e incluso meses, para aclimatarse antes de escalar cumbres como la del Monte Everest.

con mayor rapidez que si se no se le agregase nada. Si un sistema ya está en equilibrio, como en este caso, la adición de un catalizador no afectará las concentraciones de NF_2 y N_2F_4 o la constante de equilibrio.

Ejercicio de práctica Considere el equilibrio entre el oxígeno molecular y el ozono:

$$3\text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{O}_3(g) \qquad \Delta H^\circ = 284 \text{ kJ/mol}$$

¿Qué efecto tendría *a*) aumentar la presión del sistema mediante la disminución del volumen, *b*) agregar O_2 al sistema, a volumen constante, *c*) disminuir la temperatura y *d*) añadir un catalizador?

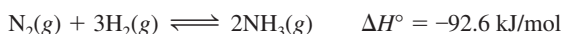
Problemas similares: 14.57, 14.58.

QUÍMICA en acción

El proceso Haber

Conocer los factores que alteran el equilibrio químico tiene un gran valor práctico en los procesos industriales, como el de la síntesis de amoniaco. El proceso Haber para sintetizar este compuesto, a partir de hidrógeno y nitrógeno moleculares, utiliza un catalizador heterogéneo para acelerar la reacción (vea la página 596). A continuación analizamos la reacción en equilibrio para la síntesis de amoniaco con el fin de determinar qué factores se podrían manipular para aumentar el rendimiento.

Suponga que, como un destacado químico industrial a principios del siglo XXI, se le pide que diseñe un procedimiento eficiente para sintetizar amoniaco a partir de hidrógeno y nitrógeno. Su objetivo principal es obtener un alto rendimiento de producto a un bajo costo de producción. El primer paso es examinar con cuidado la ecuación balanceada para la producción de amoniaco:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) \qquad \Delta H° = -92.6 \text{ kJ/mol}$$

Se le ocurren dos ideas: *en primer lugar*, dado que 1 mol de N_2 reacciona con 3 moles de H_2 para producir 2 moles de NH_3 en el equilibrio, el rendimiento de NH_3 será mayor si la reacción se lleva a cabo en condiciones de presiones elevadas. Efectivamente, éste es el caso, como se muestra en la gráfica de porcentaje en mol de NH_3 en función de la presión total del sistema de reacción. *En segundo lugar*, la naturaleza exotérmica de la reacción hacia la derecha indica que la constante de equilibrio

Porcentaje en mol del NH_3 en función de las presiones totales de los gases a 425ºC.

de la reacción disminuirá con el aumento en la temperatura. Por tanto, para obtener el máximo rendimiento de NH_3, la reacción deberá efectuarse a la temperatura más baja posible. La gráfica de la página 647 muestra que el rendimiento de amoniaco es mayor con la disminución de la temperatura. Una operación a baja temperatura (por ejemplo 220 K o −53°C) también es deseable por otras razones. El punto de ebullición del NH_3 es de −33.5°C, de manera que en cuanto se forme rápidamente se

Ecuaciones básicas

$K = \dfrac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$	(14.2)	Ley de acción de masas. Expresión general de la constante de equilibrio.
$K_P = K_c(0.0821T)^{\Delta n}$	(14.5)	Relación entre K_P y K_c.
$K_c = K'_c K''_c$	(14.9)	La constante de equilibrio para la reacción global está dada por el producto de las constantes de equilibrio para las reacciones individuales.

Resumen de conceptos

1. El equilibrio dinámico entre fases se denomina equilibrio físico. El equilibrio químico es un proceso reversible en el que las rapideces de las reacciones hacia la derecha y hacia la izquierda son iguales, y las concentraciones de los reactivos y los productos no cambian con el tiempo.
2. Para la reacción química general

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

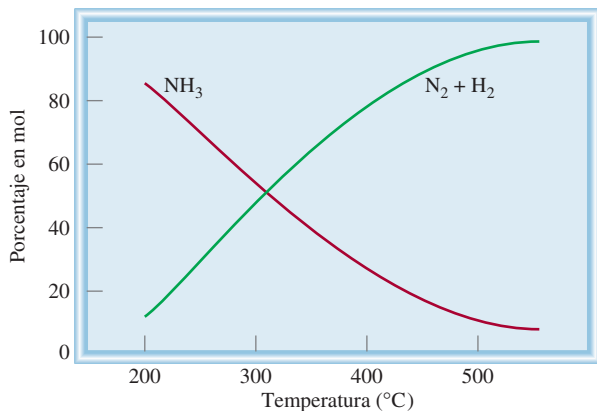
las concentraciones de reactivos y productos en el equilibrio (en moles por litro) se relacionan mediante la expresión de la constante de equilibrio [ecuación (14.2)].
3. La constante de equilibrio para los gases, K_P, expresa la relación de las presiones parciales de equilibrio (en atm) de los reactivos y productos.
4. Un proceso de equilibrio químico es homogéneo cuando todos los reactivos y productos están en la misma fase. Si

Composición (porcentaje en mol) de $H_2 + N_2$ y NH_3 en equilibrio (para determinada mezcla de inicio) como función de la temperatura.

Diagrama esquemático del proceso de Haber para la síntesis del amoniaco. El calor generado a partir de la reacción se utiliza para calentar los gases entrantes.

condensará a la forma líquida, y como tal, es más fácil separarlo del sistema de reacción (a esta temperatura, el H_2 y el N_2 siguen siendo gases). Por consiguiente, la reacción neta se desplazaría hacia la derecha, tal como se desea.

Por tanto, esto es lo que se podría concluir en teoría. A continuación comparamos sus recomendaciones con las condiciones reales presentes en una planta industrial. Las presiones de operación típicas son entre 500 y 1 000 atm, de modo que está en lo correcto al sugerir presiones elevadas. Además, en el proceso industrial, el NH_3 nunca alcanza su valor de equilibrio porque constantemente es removido de la mezcla de reacción en un proceso de operación continua. Este diseño tiene sentido, tal como lo anticipó. La única discrepancia es que la operación por lo general se lleva a cabo a 500°C. La operación a esta temperatura tan alta es costosa y el rendimiento de NH_3 es bajo. Sin embargo, lo que justifica esta elección es que la *rapidez* de producción de NH_3 aumenta con el incremento de temperatura. Es preferible una producción comercial más rápida de NH_3, aunque ello signifique menor rendimiento y mayor costo de operación. Por esta razón, la combinación de condiciones de presión y temperatura elevadas, junto con un catalizador adecuado, es la forma más eficiente de producir amoniaco a gran escala.

estas especies no están en la misma fase, el equilibrio es heterogéneo. Las concentraciones de los sólidos puros, líquidos puros y disolventes son constantes y no aparecen en la expresión de la constante de equilibrio de una reacción.

5. Si una reacción se puede expresar como la suma de dos o más reacciones, la constante de equilibrio de la reacción global está dada por el producto de las constantes de equilibrio de las reacciones individuales.
6. El valor de K depende de la forma en que está balanceada la ecuación química, y la constante de equilibrio para la reacción inversa de una reacción particular es el inverso de la constante de equilibrio de dicha reacción.
7. La constante de equilibrio es la relación entre las constantes de rapidez de las reacciones hacia la derecha y hacia la izquierda.
8. El cociente de reacción Q tiene la misma forma que la constante de equilibrio, pero se aplica a una reacción que puede no estar en equilibrio. Si $Q > K$, la reacción procederá de derecha a izquierda para alcanzar el equilibrio. Si $Q < K$, la reacción procederá de izquierda a derecha para lograr el equilibrio.
9. El principio de Le Châtelier establece que si se presenta una perturbación externa a un sistema en equilibrio químico, el sistema se ajustará para contrarrestar parcialmente dicha tensión.
10. Sólo el cambio en la temperatura modifica el valor de la constante de equilibrio de una reacción en particular. Los cambios en la concentración, presión o volumen pueden cambiar las concentraciones de equilibrio de los reactivos y productos. La adición de un catalizador apresura el momento en el que se alcanza el equilibrio pero no modifica las concentraciones de los reactivos y de los productos en el equilibrio.

Términos básicos

Cociente de reacción (Q_c), p. 632
Constante de equilibrio (K), p. 618
Equilibrio físico, p. 616
Equilibrio heterogéneo, p. 624
Equilibrio homogéneo, p. 619
Equilibrio químico, p. 616
Ley de acción de masas, p. 618
Principio de Le Châtelier, p. 638

Preguntas y problemas

El concepto de equilibrio y la constante de equilibrio

Preguntas de repaso

14.1 Defina equilibrio. Proporcione dos ejemplos de un equilibrio dinámico.

14.2 Explique la diferencia entre equilibrio físico y equilibrio químico. Proporcione dos ejemplos de cada uno.

14.3 ¿Qué es la ley de acción de masas?

14.4 Describa brevemente la importancia del equilibrio en el estudio de las reacciones químicas.

Expresiones de las constantes de equilibrio

Preguntas de repaso

14.5 Defina el equilibrio homogéneo y el equilibrio heterogéneo. Proporcione dos ejemplos de cada uno.

14.6 ¿Qué representan los símbolos K_c y K_P?

14.7 Escriba las expresiones para las constantes de equilibrio K_P de las siguientes reacciones de descomposición térmica:

a) $2NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$

b) $2CaSO_4(s) \rightleftharpoons 2CaO(s) + 2SO_2(g) + O_2(g)$

14.8 Escriba las expresiones de las constantes de equilibrio para K_c y K_P, si es el caso, en cada uno de los siguientes procesos.

a) $2CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g) + O_2(g)$

b) $3O_2(g) \rightleftharpoons 2O_3(g)$

c) $CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$

d) $H_2O(g) + C(s) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$

e) $HCOOH(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + HCOO^-(ac)$

f) $2HgO(s) \rightleftharpoons 2Hg(l) + O_2(g)$

14.9 Anote las expresiones de las constantes de equilibrio para K_c y K_P, si es el caso, para las siguientes reacciones:

a) $2NO_2(g) + 7H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) + 4H_2O(l)$

b) $2ZnS(s) + 3O_2(g) \rightleftharpoons 2ZnO(s) + 2SO_2(g)$

c) $C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$

d) $C_6H_5COOH(ac) \rightleftharpoons C_6H_5COO^-(ac) + H^+(ac)$

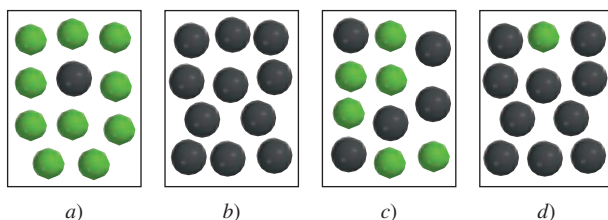
14.10 Escriba la ecuación que relaciona a K_c y K_P y defina todos los términos.

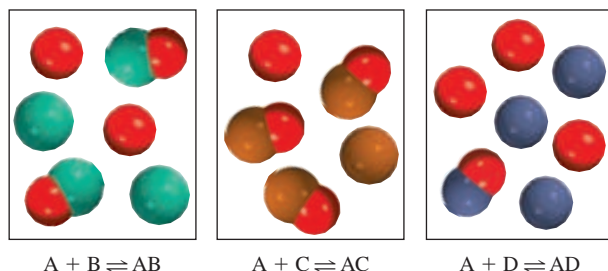
14.11 ¿Cuál es la regla para escribir la constante de equilibrio para la reacción global en la que participan dos o más reacciones?

14.12 Proporcione un ejemplo de una reacción de equilibrios múltiples.

Problemas

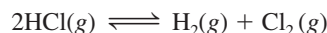
14.13 La constante de equilibrio (K_c) para la reacción $A \rightleftharpoons B$ es $K_c = 10$ a cierta temperatura. 1) Si se empieza sólo con el reactivo A, ¿cuál de los diagramas mostrados aquí representa mejor el sistema en equilibrio? 2) ¿Cuál de los diagramas representa mejor el sistema en equilibrio si $K_c = 0.10$? Explique por qué se puede calcular K_c en cada caso sin saber el volumen del contenedor. Las esferas grises representan las moléculas A y las esferas verdes representan las moléculas B.

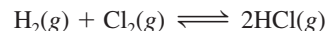
a) *b*) *c*) *d*)

14.14 Los siguientes diagramas representan el estado de equilibrio para tres diferentes reacciones del tipo $A + X \rightleftharpoons AX$ (X = B, C o D):

$A + B \rightleftharpoons AB$ $A + C \rightleftharpoons AC$ $A + D \rightleftharpoons AD$

a) ¿Cuál reacción tiene la constante de equilibrio mayor?

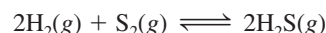
b) ¿Cuál reacción tienen la constante de equilibrio menor?

14.15 La constante de equilibrio (K_c) para la reacción

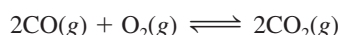
$$2HCl(g) \rightleftharpoons H_2(g) + Cl_2(g)$$

es de 4.17×10^{-34} a 25°C. ¿Cuál es la constante de equilibrio para la reacción

$$H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2HCl(g)$$

a la misma temperatura?

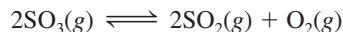
14.16 Considere el siguiente proceso de equilibrio a 700°C:

$$2H_2(g) + S_2(g) \rightleftharpoons 2H_2S(g)$$

Un análisis muestra que hay 2.50 moles de H_2, 1.35×10^{-5} moles de S_2, y 8.70 moles de H_2S contenidos en un matraz de 12.0 L. Calcule la constante de equilibrio K_c de la reacción.

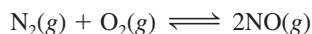
14.17 ¿Cuál es el valor de K_P a 1 273°C para la reacción

$$2CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2CO_2(g)$$

si K_c es de 2.24×10^{22} a la misma temperatura?

14.18 La constante de equilibrio K_P para la reacción

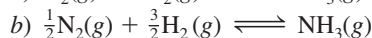
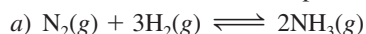
$$2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + O_2(g)$$

es de 1.8×10^{-5} a 350°C. ¿Cuál es el valor de K_c para esta reacción?

14.19 Considere la siguiente reacción:

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$$

Si las presiones parciales de equilibrio de N_2, O_2 y NO son de 0.15 atm, 0.33 atm y 0.050 atm, respectivamente, a 2 200°C, ¿cuál es el valor de K_P?

14.20 Un matraz de reacción contiene NH_3, N_2 y H_2 en equilibrio a cierta temperatura. Las concentraciones en el equilibrio son $[NH_3] = 0.25\ M$, $[N_2] = 0.11\ M$ y $[H_2] = 1.91\ M$. Calcule la constante de equilibrio, K_c, para la síntesis de amoniaco si la reacción se representa como

a) $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

b) $\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$

14.21 La constante de equilibrio K_c para la reacción

$$I_2(g) \rightleftharpoons 2I(g)$$

es de 3.8×10^{-5} a 727°C. Encuentre K_c y K_P para el equilibrio

$$2I(g) \rightleftharpoons I_2(g)$$

a la misma temperatura.

14.22 En equilibrio, la presión de la mezcla de reacción

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

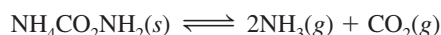
es de 0.105 atm a 350°C. Calcule K_P y K_c para esta reacción.

14.23 La constante de equilibrio K_P para la reacción

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

es de 1.05 a 250°C. La reacción se inicia con una mezcla de PCl_5, PCl_3 y Cl_2 a presiones de 0.177 atm, 0.223 atm y 0.111 atm, respectivamente, a 250°C. Cuando la mezcla llegue al equilibrio a esa temperatura, ¿cuáles presiones habrán disminuido y cuáles habrán aumentado? Explique su respuesta.

14.24 El carbamato de amonio, $NH_4CO_2NH_2$, se descompone según la reacción:

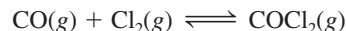
$$NH_4CO_2NH_2(s) \rightleftharpoons 2NH_3(g) + CO_2(g)$$

Comenzando únicamente con el sólido, se encuentra que a 40°C la presión total de los gases (NH_3 y CO_2) es de 0.363 atm. Calcule la constante de equilibrio K_P.

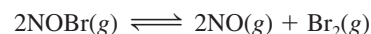
14.25 Considere la siguiente reacción a 1 600°C:

$$Br_2(g) \rightleftharpoons 2Br(g)$$

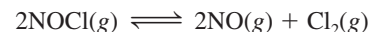
Cuando 1.05 moles de Br_2 se colocan en un matraz de 0.980 L, se disocia 1.20% de Br_2. Determine la constante de equilibrio K_c de la reacción.

14.26 Se colocan 3.00×10^{-2} moles de fosgeno gaseoso puro ($COCl_2$) en un recipiente de 1.50 L; éste se calienta a 800 K y se encuentra que la presión de CO en equilibrio es de 0.497 atm. Calcule la constante de equilibrio K_P de la reacción

$$CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$$

14.27 Considere el equilibrio

$$2NOBr(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + Br_2(g)$$

Si el bromuro de nitrosilo, NOBr, se disocia en un 34% a 25°C y la presión total es de 0.25 atm, determine K_P y K_c para la disociación a esta temperatura.

14.28 En un reactor de 1.50 L a 400°C inicialmente había 2.50 moles de NOCl. Una vez que se alcanza el equilibrio, se encuentra que se disoció 28.0% de NOCl:

$$2NOCl(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + Cl_2(g)$$

Calcule la constante de equilibrio K_c de la reacción.

14.29 Se determinaron las siguientes constantes de equilibrio para el ácido sulfhídrico a 25°C:

$$H_2S(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + HS^-(ac) \qquad K_c' = 9.5 \times 10^{-8}$$

$$HS^-(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + S^{2-}(ac) \qquad K_c'' = 1.0 \times 10^{-19}$$

Calcule la constante de equilibrio para la siguiente reacción a la misma temperatura:

$$H_2S(ac) \rightleftharpoons 2H^+(ac) + S^{2-}(ac)$$

14.30 Se determinaron las siguientes constantes de equilibrio para el ácido oxálico a 25°C:

$$H_2C_2O_4(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + HC_2O_4^-(ac) \qquad K_c' = 6.5 \times 10^{-2}$$

$$HC_2O_4^-(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + C_2O_4^{2-}(ac) \qquad K_c'' = 6.1 \times 10^{-5}$$

Calcule la constante de equilibrio para la siguiente reacción a la misma temperatura:

$$H_2C_2O_4(ac) \rightleftharpoons 2H^+(ac) + C_2O_4^{2-}(ac)$$

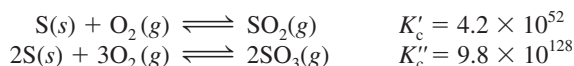
14.31 Se determinaron las siguientes constantes de equilibrio a 1 123 K:

$$C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g) \qquad K_P' = 1.3 \times 10^{14}$$

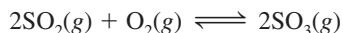
$$CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g) \qquad K_P'' = 6.0 \times 10^{-3}$$

Escriba la expresión de la constante de equilibrio K_P y calcule la constante de equilibrio a 1 123 K para

$$C(s) + CO_2(g) + 2Cl_2(g) \rightleftharpoons 2COCl_2(g)$$

14.32 A cierta temperatura se tienen las siguientes reacciones con sus constantes respectivas:

$$S(s) + O_2(g) \rightleftharpoons SO_2(g) \qquad K'_c = 4.2 \times 10^{52}$$
$$2S(s) + 3O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g) \qquad K''_c = 9.8 \times 10^{128}$$

Calcule la constante de equilibrio K_c para la siguiente reacción a la misma temperatura:

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

Relación entre cinética química y equilibrio químico

Preguntas de repaso

14.33 Explique a qué se debe que la constante de equilibrio dependa de la temperatura, tomando como base la constante de rapidez de reacción.

14.34 Explique por qué reacciones con valores grandes de constante de equilibrio, como la de la formación de herrumbre (Fe_2O_3), pueden tener rapideces muy lentas.

Problemas

14.35 El agua es un electrólito muy débil que experimenta la siguiente ionización (llamada autoionización):

$$H_2O(l) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} H^+(ac) + OH^-(ac)$$

a) Si $k_1 = 2.4 \times 10^{-5}$ s^{-1} y $k_{-1} = 1.3 \times 10^{11}/M \cdot$ s, calcule la constante de equilibrio K, donde $K = [H^+][OH^-]/[H_2O]$. *b*) Calcule el producto $[H^+][OH^-]$, $[H^+]$ y $[OH^-]$.

14.36 Considere la siguiente reacción que se lleva a cabo en una sola etapa elemental:

$$2A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A_2B$$

Si la constante de equilibrio K_c es de 12.6 a cierta temperatura y si $k_r = 5.1 \times 10^{-2}$ s^{-1}, calcule el valor de k_f.

¿Qué información proporciona la constante de equilibrio?

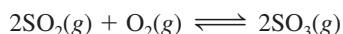
Preguntas de repaso

14.37 Defina el cociente de reacción. ¿En qué se distingue de la constante de equilibrio?

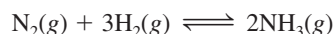
14.38 Describa las etapas del cálculo de concentraciones de las especies reactivas en una reacción en equilibrio.

Problemas

14.39 La constante de equilibrio K_P de la reacción

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

es de 5.60×10^4 a 350°C. Las presiones iniciales de SO_2 y O_2 en una mezcla a esta temperatura son de 0.350 atm y 0.762 atm, respectivamente. Cuando la mezcla alcanza el equilibrio, ¿la presión total es menor o mayor que la suma de las presiones iniciales (1.112 atm)?

14.40 Para la síntesis del amoniaco

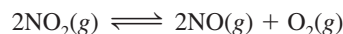
$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

la constante de equilibrio K_c a 375°C es de 1.2. Comenzando con $[H_2]_0 = 0.76$ M, $[N_2]_0 = 0.60$ M y $[NH_3]_0 = 0.48$ M, ¿para cuáles gases habrá aumentado la concentración y en cuáles habrá disminuido una vez que la mezcla alcance el equilibrio?

14.41 Para la reacción

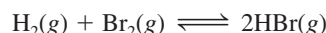
$$H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$$

a 700°C, $K_c = 0.534$. Calcule el número de moles de H_2 que están presentes en el equilibrio si se calienta a 700°C una mezcla de 0.300 moles de CO y 0.300 moles de H_2O, en un recipiente de 10.0 L.

14.42 Una muestra de gas NO_2 puro se descompone a 1 000 K:

$$2NO_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + O_2(g)$$

La constante de equilibrio K_P es de 158. Un análisis muestra que la presión parcial de O_2 es de 0.25 atm en el equilibrio. Determine la presión de NO y de NO_2 en la mezcla.

14.43 La constante de equilibrio K_c para la reacción

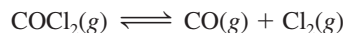
$$H_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2HBr(g)$$

es de 2.18×10^6 a 730°C. Comenzando con 3.20 moles de HBr en un recipiente de reacción de 12.0 L, calcule las concentraciones de H_2, Br_2 y HBr en el equilibrio.

14.44 La disociación del yodo molecular en átomos de yodo se representa como

$$I_2(g) \rightleftharpoons 2I(g)$$

A 1 000 K, la constante de equilibrio K_c para la reacción es de 3.80×10^{-5}. Suponga que se inicia con 0.0456 moles de I_2 en un matraz de 2.30 L a 1 000 K. ¿Cuáles son las concentraciones de los gases en el equilibrio?

14.45 La constante de equilibrio K_c para la descomposición del fosgeno, $COCl_2$, es de 4.63×10^{-3} a 527°C:

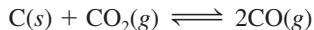
$$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$$

Calcule la presión parcial en el equilibrio de todos los componentes, comenzando con fosgeno puro a 0.760 atm.

14.46 Considere el siguiente proceso en equilibrio a 686°C:

$$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$$

Las concentraciones en el equilibrio de las especies reactivas son: $[CO] = 0.050$ M, $[H_2] = 0.045$ M, $[CO_2] = 0.086$ M y $[H_2O] = 0.040$ M. *a*) Calcule K_c para la reacción a 686°C. *b*) Si se añadiera CO_2 para aumentar su concentración a 0.50 mol/L, ¿cuáles serían las concentraciones de todos los gases una vez que se hubiera restablecido el equilibrio?

14.47 Considere el siguiente proceso de equilibrio heterogéneo:

$$C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$$

A 700°C, la presión total del sistema es de 4.50 atm. Si la constante de equilibrio K_P es de 1.52, calcule las presiones parciales de CO_2 y CO en el equilibrio.

14.48 La constante de equilibrio K_c para la reacción

$$H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$$

es de 4.2 a 1 650°C. Inicialmente se inyectan 0.80 moles de H_2 y 0.80 moles de CO_2 en un matraz de 5.0 L. Determine la concentración de cada especie en el equilibrio.

Factores que alteran el equilibrio químico

Preguntas de repaso

14.49 Explique el principio de Le Châtelier. ¿De qué manera nos ayuda este principio a obtener el máximo rendimiento de las reacciones?

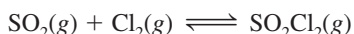
14.50 Utilice el principio de Le Châtelier para explicar por qué aumenta la presión de vapor de equilibrio de un líquido al aumentar la temperatura.

14.51 Enumere cuatro factores que pueden cambiar la posición de equilibrio. Sólo uno de estos factores es capaz de modificar el valor de la constante de equilibrio. ¿Cuál es?

14.52 ¿La adición de un catalizador tiene algún efecto sobre la posición de un equilibrio?

Problemas

14.53 Considere el siguiente sistema en equilibrio en el que participan SO_2, Cl_2 y SO_2Cl_2 (dicloruro de sulfurilo):

$$SO_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons SO_2Cl_2(g)$$

Haga una predicción acerca de cómo cambiaría la posición de equilibrio si *a*) se añadiera gas Cl_2 al sistema; *b*) se retirara SO_2Cl_2 del sistema; *c*) se eliminara SO_2 del sistema. Suponga que la temperatura permanece constante.

14.54 Al calentar bicarbonato de sodio sólido en un recipiente cerrado se establece el siguiente equilibrio:

$$2NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(g)$$

¿Qué le pasaría a la posición de equilibrio si *a*) un poco de CO_2 se retirara del sistema; *b*) un poco de Na_2CO_3 sólido se agregase al sistema; *c*) un poco de $NaHCO_3$ sólido se retirase del sistema? La temperatura permanece constante.

14.55 Considere los siguientes sistemas en equilibrio

a) $A \rightleftharpoons 2B$ $\quad \Delta H° = 20.0$ kJ/mol

b) $A + B \rightleftharpoons C$ $\quad \Delta H° = -5.4$ kJ/mol

c) $A \rightleftharpoons B$ $\quad \Delta H° = 0.0$ kJ/mol

Pronostique los cambios que experimentarían las constantes de equilibrio K_c para cada caso si se elevase la temperatura del sistema reaccionante.

14.56 ¿Qué efecto tiene el aumento de presión en cada uno de los siguientes sistemas en equilibrio? La temperatura se mantiene constante y, en cada caso, los reactivos están en un cilindro al que se le ajusta un émbolo móvil.

a) $A(s) \rightleftharpoons 2B(s)$

b) $2A(l) \rightleftharpoons B(l)$

c) $A(s) \rightleftharpoons B(g)$

d) $A(g) \rightleftharpoons B(g)$

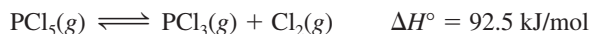
e) $A(g) \rightleftharpoons B(g)$

14.57 Considere el equilibrio

$$2I(g) \rightleftharpoons I_2(g)$$

¿Qué efecto tendría en la posición de equilibrio *a*) un incremento de la presión total del sistema mediante la disminución de su volumen; *b*) la adición de I_2 a la mezcla de reacción, y *c*) una disminución en la temperatura a volumen constante?

14.58 Considere el siguiente proceso de equilibrio:

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g) \qquad \Delta H° = 92.5 \text{ kJ/mol}$$

Pronostique la dirección en que se desplaza el equilibrio cuando *a*) la temperatura se eleva; *b*) se agrega más cloro gaseoso a la mezcla de reacción; *c*) se retira algo de PCl_3 de la mezcla; *d*) la presión del gas se incrementa; *e*) se agrega un catalizador a la mezcla de reacción.

14.59 Considere la reacción

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g) \quad \Delta H° = -198.2 \text{ kJ/mol}$$

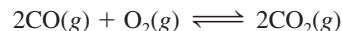
Señale los cambios que habría en las concentraciones de SO_2, O_2 y SO_3 en el equilibrio si: *a*) se aumenta la temperatura; *b*) se aumenta la presión; *c*) se incrementa el SO_2; *d*) se agrega un catalizador; *e*) se añade helio a volumen constante.

14.60 En la reacción no catalizada

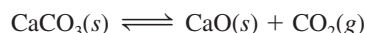
$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

las presiones de los gases en el equilibrio son $P_{N_2O_4}$ = 0.377 atm y P_{NO_2} = 1.56 atm a 100°C. ¿Qué le pasaría a estas presiones si se agregara un catalizador a la mezcla?

14.61 Considere la reacción en fase gaseosa

$$2CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2CO_2(g)$$

Pronostique el desplazamiento en la posición de equilibrio cuando se agrega gas helio a la mezcla de equilibrio *a*) a presión constante y *b*) a volumen constante.

14.62 Considere la siguiente reacción en equilibrio en un recipiente cerrado:

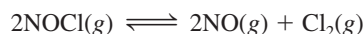
$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

¿Qué pasaría si en la mezcla: *a*) se aumentara el volumen; *b*) se agregara algo de CaO; *c*) se quitara algo de $CaCO_3$; *d*) se agregara algo de CO_2; *e*) se añadieran unas

gotas de disolución de NaOH; *f*) se añadieran unas gotas de una disolución de HCl (ignore la reacción entre el CO_2 y el agua); *g*) se aumentara la temperatura?

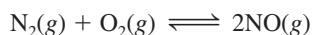
Problemas adicionales

14.63 Considere el enunciado: "La constante de equilibrio de una mezcla de reacción de NH_4Cl sólido y NH_3 y HCl gaseosos es de 0.316." Mencione tres datos importantes que faltan en este enunciado.

14.64 Una muestra de cloruro de nitrosilo gaseoso (NOCl) puro se calienta a 240°C en un recipiente de 1.00 L. La presión total en el equilibrio es de 1.00 atm, y la presión del NOCl es de 0.64 atm.

$$2NOCl(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + Cl_2(g)$$

a) Encuentre las presiones parciales de NO y Cl_2 en el sistema. *b*) Calcule la constante de equilibrio K_P.

14.65 La constante de equilibrio (K_P) para la reacción que forma el contaminante del aire óxido nítrico (NO), en un motor de automóvil es de 2.9×10^{-11} a 530°C:

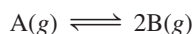
$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$$

a) Determine la presión parcial de NO en estas condiciones si las presiones parciales de nitrógeno y oxígeno son de 3.0 atm y 0.012 atm, respectivamente. *b*) Repita el cálculo para las condiciones atmosféricas, donde las presiones parciales de nitrógeno y oxígeno son de 0.78 atm y 0.21 atm y la temperatura es de 25°C. (La K_P de la reacción es de 4.0×10^{-31} a esta temperatura.) *c*) ¿La formación de NO es endotérmica o exotérmica? *d*) ¿Qué fenómeno natural promueve la formación de NO? ¿Por qué?

14.66 El polvo de hornear (bicarbonato de sodio) experimenta la siguiente descomposición térmica:

$$2NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

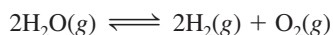
¿Obtendríamos más CO_2 y H_2O al agregar más bicarbonato de sodio a la mezcla de reacción en *a*) un recipiente cerrado o *b*) uno abierto?

14.67 Considere la siguiente reacción al equilibrio:

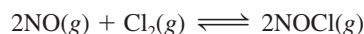
$$A(g) \rightleftharpoons 2B(g)$$

Con los siguientes datos, calcule la constante de equilibrio (tanto K_P como K_c) a cada temperatura. ¿La reacción es endotérmica o exotérmica?

Temperatura (°C)	[A] (*M*)	[B] (*M*)
200	0.0125	0.843
300	0.171	0.764
400	0.250	0.724

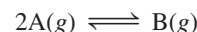
14.68 La constante de equilibrio K_P para la reacción

$$2H_2O(g) \rightleftharpoons 2H_2(g) + O_2(g)$$

es de 2×10^{-42} a 25°C. *a*) ¿Cuál es el valor de K_c para la reacción a la misma temperatura? *b*) El pequeño valor de K_P (y de K_c) indica que la reacción más favorable es la que forma moléculas de agua. Explique por qué, a pesar de esto, es posible tener inalterada una mezcla de hidrógeno y oxígeno gaseosos a temperatura ambiente.

14.69 Considere el siguiente sistema de reacción:

$$2NO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2NOCl(g)$$

¿Qué combinación de presión y temperatura (alta o baja) daría el máximo rendimiento de cloruro de nitrosilo (NOCl)? [*Ayuda:* ΔH_f°(NOCl) = 51.7 kJ/mol. También necesita consultar el apéndice 3.]

14.70 A una temperatura determinada y una presión total de 1.2 atm, las presiones parciales de una mezcla en equilibrio

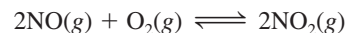
$$2A(g) \rightleftharpoons B(g)$$

son $P_A = 0.60$ atm y $P_B = 0.60$ atm. *a*) Calcule K_P para la reacción a esta temperatura. *b*) Si la presión total aumentase a 1.5 atm, ¿cuáles serían las presiones parciales de A y B al equilibrio?

14.71 La descomposición del hidrogenosulfuro de amonio

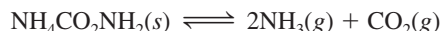
$$NH_4HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g)$$

es un proceso endotérmico. Una muestra de 6.1589 g del sólido se coloca en un recipiente al vacío de 4.000 L a exactamente 24°C. Después de que el equilibrio se ha establecido, la presión total en el interior es de 0.709 atm, y queda algo de NH_4HS sólido en el recipiente. *a*) ¿Cuál es la magnitud de K_P para la reacción? *b*) ¿Qué porcentaje del sólido se ha descompuesto? *c*) Si el volumen del recipiente fuera el doble a temperatura constante, ¿qué pasaría con la cantidad de sólido en el recipiente?

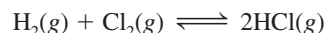
14.72 Considere la reacción

$$2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

A 430°C, una mezcla en equilibrio contiene 0.020 moles de O_2, 0.040 moles de NO y 0.96 moles de NO_2. Calcule la K_P de la reacción si la presión total es de 0.20 atm.

14.73 Cuando se calienta, el carbamato de amonio se descompone del siguiente modo:

$$NH_4CO_2NH_2(s) \rightleftharpoons 2NH_3(g) + CO_2(g)$$

A determinada temperatura, la presión del sistema en equilibrio es de 0.318 atm. Calcule la K_P de la reacción.

14.74 Una mezcla de 0.47 moles de H_2 y 3.59 moles de HCl se calienta a 2 800°C. Calcule las presiones parciales en equilibrio de H_2, Cl_2 y HCl si la presión total es de 2.00 atm. La magnitud de K_P para la reacción

$$H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2HCl(g)$$

es de 193 a 2 800°C.

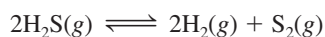
14.75 Cuando se calienta a altas temperaturas, el vapor de yodo se disocia de la siguiente manera:

$$I_2(g) \rightleftharpoons 2I(g)$$

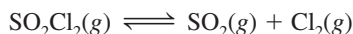
En un experimento, un químico se da cuenta de que cuando 0.054 moles de I_2 se colocan en un matraz con un volumen de 0.48 L a 587 K, el grado de disociación (es decir, la fracción de I_2 disociado) fue de 0.0252. Calcule K_c y K_P para la reacción a esta temperatura.

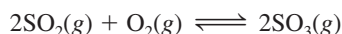
14.76 Un mol de N_2 y tres moles de H_2 se colocan en un matraz a 375°C. Calcule la presión total del sistema en el equilibrio si la fracción molar de NH_3 es de 0.21. La K_P de la reacción es de 4.31×10^{-4}.

14.77 La constante de equilibrio (K_c) de la reacción

$$2H_2S(g) \rightleftharpoons 2H_2(g) + S_2(g)$$

es de 2.25×10^{-4} a 1 130°C. Si $[H_2S] = 4.84 \times 10^{-3}$ M y $[H_2] = 1.50 \times 10^{-3}$ M, calcule $[S_2]$.

14.78 En un matraz de 2.00 L se depositaron 6.75 g de SO_2Cl_2. A una temperatura de 648 K se encuentran presentes 0.0345 moles de SO_2. Calcule la magnitud de K_c para la reacción

$$SO_2Cl_2(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + Cl_2(g)$$

14.79 El proceso que forma SO_3 a partir de SO_2 y O_2 es un paso intermedio en la producción industrial de ácido sulfúrico, y también es responsable del fenómeno de la lluvia ácida. La constante de equilibrio K_P de la reacción

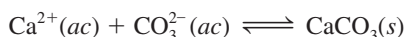
$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

es de 0.13 a 830°C. Al inicio de un experimento se tenían 2.00 moles de SO_2 y 2.00 moles de O_2 en un matraz. ¿Cuál debe ser la presión total de equilibrio con el fin de tener un rendimiento de SO_3 de 80%?

14.80 Considere la disociación del yodo:

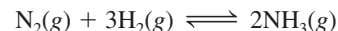
$$I_2(g) \rightleftharpoons 2I(g)$$

Una muestra de 1.00 g de I_2 se calienta a 1 200°C en un matraz de 500 mL. La presión total en el equilibrio es de 1.51 atm. Determine la K_P de la reacción. [*Sugerencia*: Utilice el resultado obtenido en el problema 14.111*a*). El grado de disociación α se puede obtener de la relación de la presión observada sobre la calculada, suponiendo que no existe disociación.]

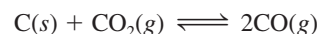
14.81 Los cascarones de huevo están constituidos principalmente de carbonato de calcio ($CaCO_3$) formado a partir de la reacción

$$Ca^{2+}(ac) + CO_3^{2-}(ac) \rightleftharpoons CaCO_3(s)$$

Los iones carbonato los aporta el dióxido de carbono producido en el metabolismo. Explique por qué los cascarones de huevo son más delgados en el verano, cuando la rapidez de respiración de los pollos es mayor. Sugiera un remedio para esta situación.

14.82 La constante de equilibrio K_P de la siguiente reacción es de 4.31×10^{-4} a 375°C:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

En un experimento, un estudiante comienza con 0.862 atm de N_2 y 0.373 atm de H_2 en un recipiente de volumen constante a 375°C. Calcule las presiones parciales de todas las especies cuando se haya alcanzado el equilibrio.

14.83 Una cantidad de 0.20 moles de dióxido de carbono se calentó a cierta temperatura con un exceso de grafito en un recipiente cerrado hasta que se alcanzó el siguiente equilibrio:

$$C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$$

En estas condiciones, la masa molar promedio de los gases fue de 35 g/mol. *a*) Calcule las fracciones molares de CO y CO_2. *b*) ¿Cuál es la magnitud de K_P si la presión total es de 11 atm? (*Ayuda*: La masa molar promedio es la suma de los productos de la fracción molar de cada gas por su masa molar.)

14.84 Cuando la glucosa (azúcar de maíz) y la fructosa (azúcar de la fruta) se disuelven en agua, se establece el siguiente equilibrio

$$\text{fructosa} \rightleftharpoons \text{glucosa}$$

Un químico preparó una disolución de 0.244 M de fructosa a 25°C y descubrió que en el equilibrio su concentración había disminuido a 0.113 M. *a*) Determine la constante de equilibrio de la reacción. *b*) ¿Qué porcentaje de fructosa se transformó en glucosa en el equilibrio?

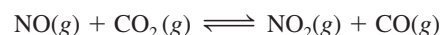
14.85 A temperatura ambiente, el yodo sólido está en equilibrio con su vapor a través de los procesos de sublimación y deposición (vea la página 497). Describa cómo usaría el yodo radiactivo, ya sea en forma sólida o de vapor, para demostrar que entre estas dos fases existe un equilibrio dinámico.

14.86 A 1 024°C, la presión del oxígeno gaseoso originado por la descomposición del óxido de cobre(II), CuO, es de 0.49 atm:

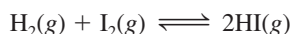
$$4CuO(s) \rightleftharpoons 2Cu_2O(s) + O_2(g)$$

a) ¿Cuál es la magnitud de K_P de la reacción? *b*) Calcule la fracción de CuO que se descompone cuando se depositan 0.16 moles de este compuesto en un matraz de 2.0 L a 1 024°C. *c*) ¿Cuál sería la fracción si se utilizara una muestra de 1.0 mol de CuO? *d*) ¿Cuál es la cantidad mínima de CuO (en moles) necesaria para que se alcance el equilibrio?

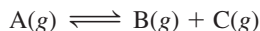
14.87 Una mezcla que contenía 3.9 moles de NO y 0.88 moles de CO_2 se hizo reaccionar en un matraz a determinada temperatura de acuerdo con la ecuación

$$NO(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons NO_2(g) + CO(g)$$

Se encontró que en el equilibrio estaban presentes 0.11 moles de CO_2. Encuentre la constante de equilibrio K_c de esta reacción.

14.88 La constante de equilibrio K_c para la reacción

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

es de 54.3 a 430°C. Al comienzo de la reacción están presentes 0.714 moles de H_2, 0.984 moles de I_2 y 0.886 moles de HI en un reactor de 2.40 L. Calcule las concentraciones de los gases en el equilibrio.

14.89 Cuando un compuesto gaseoso A se calienta, se disocia según la reacción

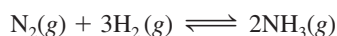
$$A(g) \rightleftharpoons B(g) + C(g)$$

En un experimento, el compuesto A se calentó a cierta temperatura hasta que su presión de equilibrio alcanzó $0.14P$, donde P es la presión total. Calcule la constante de equilibrio K_P de esta reacción.

14.90 Cuando un gas se calentó bajo condiciones atmosféricas, su color se hizo más intenso. Al calentar el gas por arriba de 150°C el color se hizo más tenue, y a 550°C, prácticamente no se detectó color. Sin embargo, a 550°C, el color se restableció parcialmente al aumentar la presión del sistema. ¿Cuál de las especies siguientes se ajusta mejor a la descripción anterior? Justifique su respuesta. *a*) Una mezcla de hidrógeno y bromo, *b*) bromo puro, *c*) una mezcla de dióxido de nitrógeno y tetróxido de dinitrógeno. (*Ayuda*: El bromo tiene un color rojizo y el dióxido de nitrógeno es un gas café. Los demás gases son incoloros.)

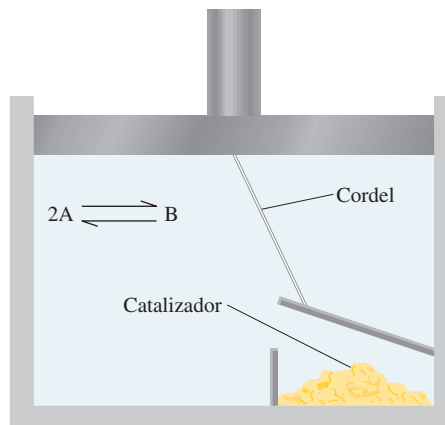
14.91 En este capítulo se mencionó que un catalizador no modifica la posición de equilibrio porque acelera la rapidez de las reacciones hacia la derecha y hacia la izquierda en la misma magnitud. Para probar este principio, considere una situación en la que se establece un equilibrio del tipo

$$2A(g) \rightleftharpoons B(g)$$

dentro de un cilindro que tiene acoplado un émbolo sin peso. El émbolo está unido, por medio de un cordel, a la cubierta de una caja que contiene un catalizador. Cuando el émbolo sube (expandiendo el contenido contra la presión atmosférica), la cubierta se levanta y el catalizador queda expuesto a los gases. Cuando el émbolo desciende, la caja se cierra. Suponga que el catalizador acelera la reacción hacia la derecha ($2A \longrightarrow B$) pero no modifica el proceso inverso ($B \longrightarrow 2A$). Describa qué pasaría si el catalizador se expusiera repentinamente al sistema en equilibrio que se muestra en seguida. ¿Este experimento "ideal" lo convence de que no puede existir este tipo de catalizador?

14.92 La constante de equilibrio K_c para la siguiente reacción es de 1.2 a 375°C.

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

a) ¿Cuál es la magnitud de K_P para esta reacción?

b) ¿Cuál es la magnitud de la constante de equilibrio K_c para $2NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3H_2(g)$?

c) ¿Cuál es la magnitud de K_c para $\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$?

d) ¿Cuáles son las magnitudes de K_P para las reacciones descritas en *b*) y *c*)?

14.93 Una ampolleta de vidrio sellada contiene una mezcla de gases NO_2 y N_2O_4. Describa qué pasaría con las siguientes propiedades de los gases cuando la ampolleta se calienta desde 20°C hasta 40°C: *a*) color, *b*) presión, *c*) masa molar promedio, *d*) grado de disociación (de N_2O_4 a NO_2), *e*) densidad. Suponga que el volumen permanece inalterado. (*Dato*: El NO_2 es un gas café; el N_2O_4 es incoloro.)

14.94 A 20°C, la presión de vapor del agua es de 0.0231 atm. Determine K_P y K_c para el proceso

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$$

14.95 El sodio metálico se obtiene en la industria por electrólisis de cloruro de sodio fundido. La reacción en el cátodo es $Na^+ + e^- \longrightarrow Na$. Podríamos esperar que el potasio metálico se preparase por electrólisis de cloruro de potasio fundido. Sin embargo, el potasio metálico es soluble en el cloruro de potasio fundido y, por tanto, no es fácil recuperarlo. Además, el potasio se evapora fácilmente a la temperatura de operación, lo cual crea condiciones riesgosas. Por esta razón, el potasio se prepara por destilación de cloruro de potasio fundido en presencia de vapor de sodio a 892°C:

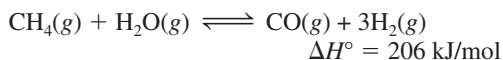
$$Na(g) + KCl(l) \rightleftharpoons NaCl(l) + K(g)$$

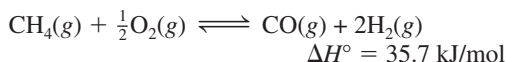
En vista de que el potasio es un agente reductor más fuerte que el sodio, explique por qué funciona este método (los puntos de ebullición del sodio y del potasio son de 892°C y 770°C, respectivamente).

14.96 En la fase gaseosa, el dióxido de nitrógeno es en realidad una mezcla de dióxido de nitrógeno (NO_2) y tetróxido de dinitrógeno (N_2O_4). Si la densidad de dicha mezcla es de 2.3 g/L a 74°C y 1.3 atm, calcule las presiones parciales de los gases y la K_P de la disociación del N_2O_4.

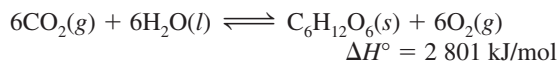
14.97 Alrededor de 75% del hidrógeno para uso industrial es producido por el proceso de *reformación de vapor*. Este proceso se lleva a cabo en dos etapas denominadas

reformación primaria y secundaria. En la etapa primaria, se calienta una mezcla de vapor de agua y metano a 800°C y unas 30 atm sobre un catalizador de níquel para generar hidrógeno y monóxido de carbono:

$$CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3H_2(g) \quad \Delta H° = 206 \text{ kJ/mol}$$

La etapa secundaria se lleva a cabo a unos 1 000°C, en presencia de aire, para convertir el metano sobrante en hidrógeno:

$$CH_4(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + 2H_2(g) \quad \Delta H° = 35.7 \text{ kJ/mol}$$

a) ¿Qué condiciones de temperatura y presión podrían favorecer la formación de los productos en las etapas primaria y secundaria? *b*) La constante de equilibrio K_c para la etapa primaria es de 18 a 800°C. *i*) Calcule la K_P de la reacción. *ii*) Si al principio las presiones parciales del metano y del vapor de agua fueran de 15 atm, ¿cuáles serían las presiones de todos los gases en el equilibrio?

14.98 La fotosíntesis puede ser representada por

$$6CO_2(g) + 6H_2O(l) \rightleftharpoons C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) \quad \Delta H° = 2\ 801 \text{ kJ/mol}$$

Explique cómo alterarían el equilibrio los siguientes cambios: *a*) la presión parcial de CO_2 se incrementa, *b*) el O_2 se elimina de la mezcla, *c*) el compuesto $C_6H_{12}O_6$ (glucosa) se elimina de la mezcla, *d*) se agrega más agua, *e*) se agrega un catalizador, *f*) se reduce la temperatura.

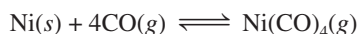
14.99 Considere la descomposición del cloruro de amonio a determinada temperatura:

$$NH_4Cl(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + HCl(g)$$

Calcule la constante de equilibrio K_P si la presión total es de 2.2 atm a esa temperatura.

14.100 A 25°C, las presiones parciales de equilibrio de NO_2 y N_2O_4 son de 0.15 y 0.20 atm, respectivamente. Si el volumen se duplica a temperatura constante, calcule las presiones parciales de los gases cuando se establece un nuevo equilibrio.

14.101 En 1899, el químico alemán Ludwig Mond desarrolló un proceso para purificar níquel convirtiéndolo al compuesto volátil tetracarbonilníquel [$Ni(CO)_4$] (p.e. = 42.2°C):

$$Ni(s) + 4CO(g) \rightleftharpoons Ni(CO)_4(g)$$

a) Describa cómo se podría separar el níquel de sus impurezas sólidas. *b*) ¿Cómo recuperaría el níquel? [el $\Delta H_f°$ para el $Ni(CO)_4$ es de −602.9 kJ/mol].

14.102 Considere la reacción en equilibrio descrita en el problema 14.23. En un matraz al vacío de 0.500 L se depositan 2.50 g de PCl_5 y se calienta a 250°C. *a*) Determine la presión del PCl_5, suponiendo que no se disocia. *b*) Calcule la presión parcial de PCl_5 en el equilibrio. *c*) ¿Cuál es la presión total en el equilibrio? *d*) ¿Cuál es el grado de disociación del PCl_5? (El grado de disociación está dado por la fracción de PCl_5 que se disocia.)

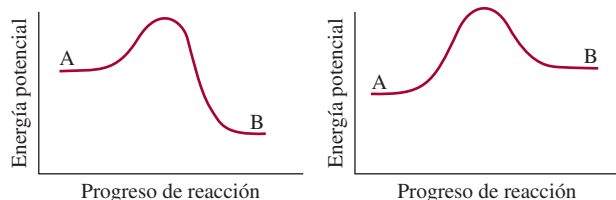
14.103 Considere el sistema en equilibrio $3A \rightleftharpoons B$. Describa gráficamente los cambios en las concentraciones de A y B en función del tiempo para las siguientes situaciones: *a*) al principio sólo está presente A; *b*) al principio sólo está presente B, *c*) al principio sólo están presentes A y B (A en mayor concentración). En cada caso, suponga que la concentración de B es mayor que la de A en el equilibrio.

14.104 La presión de vapor del mercurio es de 0.0020 mmHg a 26°C. *a*) Determine K_c y K_P para el proceso $Hg(l) \rightleftharpoons Hg(g)$. *b*) Un químico rompe un termómetro y derrama el mercurio en el piso de un laboratorio que mide 6.1 m de longitud, 5.3 m de ancho y 3.1 m de alto. Calcule la masa de mercurio (en gramos) que se evapora en el equilibrio, así como la concentración de vapor de mercurio en mg/m³. ¿Esta concentración excede el límite de seguridad de 0.05 mg/m³? (Ignore el volumen del mobiliario y de los demás objetos del laboratorio.)

14.105 A 25ºC, una mezcla de los gases NO_2 y N_2O_4 está en equilibrio en un cilindro con un émbolo móvil. Las concentraciones son $[NO_2] = 0.0475\ M$ y $[N_2O_4] = 0.487\ M$. El volumen de la mezcla gaseosa se reduce a la mitad empujando hacia abajo el émbolo a una temperatura constante. Calcule las concentraciones de los gases cuando el equilibrio es restablecido. ¿El color se volverá más oscuro o más claro después del cambio? [*Ayuda:* K_c para la disociación del N_2O_4 a NO_2 es de 4.63×10^{-3}. El $N_2O_4(g)$ es incoloro y el $NO_2(g)$ es de color café.]

14.106 Una estudiante colocó algunos cubos de hielo en un vaso de vidrio con agua. Pocos minutos después se dio cuenta de que algunos cubos de hielo se habían fusionado entre sí. Explique lo sucedido.

14.107 Considere los diagramas de energía potencial para dos tipos de reacciones $A \rightleftharpoons B$. En cada caso, responda a las siguientes preguntas relacionadas con el sistema en equilibrio. *a*) ¿Cómo afecta un catalizador las rapideces de las reacciones hacia la derecha y hacia la izquierda en una reacción? *b*) ¿Cómo afecta un catalizador las ener-

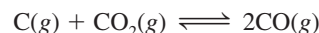
gías del reactivo y del producto? *c*) ¿Cómo afecta un incremento en la temperatura a la constante de equilibrio? *d*) Si el único efecto de un catalizador es hacer descender las energías de activación para las reacciones hacia la derecha y hacia la izquierda, demuestre que la constante de equilibrio permanece inalterable si se añade un catalizador a la mezcla reactiva.

14.108 La constante de equilibrio K_c para la reacción $2NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3H_2(g)$ es de 0.83 a 375°C. Una muestra de 14.6 g de amoniaco se coloca en un matraz de 4.00 L y se calienta a 375°C. Calcule las concentraciones de todos los gases cuando se alcanza el equilibrio.

14.109 Una cantidad de 1.0 mol de N_2O_4 se introdujo en una cámara evacuada y se permitió que alcanzara el equilibrio a cierta temperatura

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

La masa molar promedio de la mezcla de reacción fue de 70.6 g/mol. *a*) Calcule las fracciones molares de los gases. *b*) Calcule K_P para la reacción si la presión total fue de 1.2 atm. *c*) ¿Cuál sería la fracción molar si la presión aumentase a 4.0 atm al disminuir el volumen a la misma temperatura?

14.110 La constante de equilibrio (K_P) para la reacción

$$C(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$$

es de 1.9 a 727°C. ¿Qué presión total se debe aplicar al sistema de reacción para obtener 0.012 moles de CO_2 y 0.025 moles de CO?

Problemas especiales

14.111 Considere la reacción entre NO_2 y N_2O_4 en un contenedor cerrado:

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

Al comienzo de la reacción hay 1 mol de N_2O_4. En el equilibrio, α moles de N_2O_4 se han disociado en NO_2. *a*) Desarrolle una expresión para K_P en términos de α y P, la presión total. *b*) ¿En qué forma ayuda la expresión formulada en el inciso *a*) para predecir el desplazamiento en el equilibrio por el incremento de P? ¿Esta predicción es congruente con el principio de Le Châtelier?

14.112 La dependencia de temperatura por parte de la constante de equilibrio de una reacción está dada por la ecuación de van't Hoff:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + C$$

donde C es una constante. La siguiente tabla da la constante de equilibrio (K_P) para la reacción a diferentes temperaturas

$$2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

K_P	138	5.12	0.436	0.0626	0.0130
T(K)	600	700	800	900	1 000

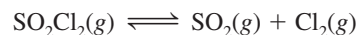
Determine gráficamente el valor de ΔH° para la reacción.

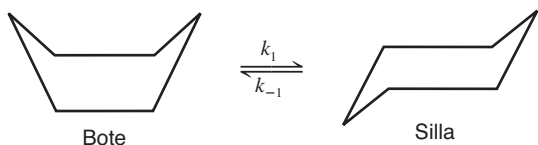
14.113 *a*) Utilice la ecuación de van't Hoff en el problema 14.112 para derivar la siguiente expresión, que relaciona las constantes de equilibrio a dos diferentes temperaturas

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

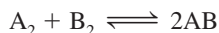
¿De qué forma esta ecuación sustenta la predicción basada en el principio de Le Châtelier acerca del desplazamiento en el equilibrio con la temperatura? *b*) Las presiones de vapor del agua son de 31.82 mmHg a 30°C y 92.51 mmHg a 50°C. Calcule el calor molar de vaporización del agua.

14.114 El valor de K_P para la reacción

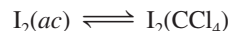
$$SO_2Cl_2(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + Cl_2(g)$$

es de 2.05 a 648 K. Se coloca una muestra de SO_2Cl_2 en un contenedor y se calienta a 648 K mientras la presión total se mantiene constante a 9.00 atm. Calcule las presiones parciales de los gases en equilibrio.

14.115 Las formas de "bote" y de "silla" del ciclohexano (C_6H_{12}) son interconvertibles como se muestra a continuación:

En esta representación, los átomos de H se omitieron y se supuso que un átomo de C se encuentra en cada intersección de dos líneas (enlaces). La conversión es de primer orden en cada dirección. La energía de activación para la conversión silla → bote es de 41 kJ/mol. Si el factor de frecuencia es de 1.0×10^{12} s^{-1}, ¿cuál es el valor de k_1 a 298 K? La constante de equilibrio K_c para la reacción es de 9.83 × 103 a 298 K.

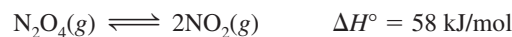
14.116 Considere la siguiente reacción a cierta temperatura

$$A_2 + B_2 \rightleftharpoons 2AB$$

La mezcla de 1 mol de A_2 con 3 moles de B_2 da origen a *x* mol de AB en equilibrio. La adición de 2 moles más de A_2 produce otro *x* mol de AB. ¿Cuál es la constante de equilibrio para la reacción?

14.117 El yodo es moderadamente soluble en agua pero mucho más en el tetracloruro de carbono (CCl_4). La constante de equilibrio, también llamada coeficiente de partición, para la distribución de I_2 entre estas dos fases

$$I_2(ac) \rightleftharpoons I_2(CCl_4)$$

es de 83 a 20°C. *a*) Un estudiante agrega 0.030 L de CCl_4 a 0.200 L de una disolución acuosa que contiene 0.032 g de I_2. La mezcla se agita y después se deja que las dos fases se separen. Calcule la fracción de I_2 restante en la fase acuosa. *b*) El estudiante ahora repite la extracción de I_2 con otros 0.030 L de CCl_4. Calcule la fracción de I_2 a partir de la disolución original que resta en la fase acuosa. *c*) Compare el resultado en *b*) con una sola extracción utilizando 0.060 L de CCl_4. Comente las diferencias.

14.118 Considere el siguiente sistema en equilibrio

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g) \qquad \Delta H° = 58 \text{ kJ/mol}$$

a) Si el volumen del sistema de reacción cambia a una temperatura constante, describa qué apariencia tendría una gráfica de un sistema de *P* contra 1/*V*. (*Sugerencia*: Vea la figura 5.7.) *b*) Si las temperaturas del sistema de reacción cambian a una presión constante, describa la apariencia de una gráfica de un sistema de *V* contra *T*. (*Sugerencia*: Vea la figura 5.9.)

Respuestas a los ejercicios de práctica

14.1 $K_c = \frac{[NO_2]^4[O_2]}{[N_2O_5]^2}$; $K_P = \frac{P^4_{NO_2}P_{O_2}}{P^2_{N_2O_5}}$ **14.2** 2.2×10^2

14.3 347 atm **14.4** 1.2

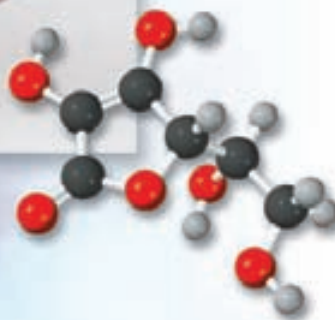
14.5 $K_c = \frac{[Ni(CO)_4]}{[CO]^4}$; $K_P = \frac{P_{Ni(CO)_4}}{P^4_{CO}}$

14.6 $K_P = 0.0702$; $K_c = 6.68 \times 10^{-5}$

14.7 *a*) $K_a = \frac{[O_3]^2}{[O_2]^3}$ *b*) $K_b = \frac{[O_3]^{\frac{2}{3}}}{[O_2]}$; $K_a = K_b^3$

14.8 De derecha a izquierda. **14.9** [HI] = 0.031 *M*, $[H_2] = 4.3 \times 10^{-3}$ *M*, $[I_2] = 4.3 \times 10^{-3}$ *M* **14.10** $[Br_2] = 0.065$ *M*, $[Br] = 8.4 \times 10^{-3}$ *M* **14.11** $Q_P = 4.0 \times 10^5$; la reacción neta se desplazará de derecha a izquierda. **14.12** De izquierda a derecha. **14.13** El equilibrio se desplazará *a*) de izquierda a derecha, *b*) de izquierda a derecha y *c*) de derecha a izquierda. *d*) Un catalizador no tiene efecto sobre el equilibrio.

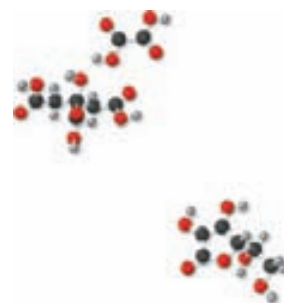
Ácidos y bases

Muchos ácidos orgánicos se presentan en el reino vegetal. Los modelos moleculares muestran el ácido ascórbico, también conocido como vitamina C ($C_6H_8O_6$), el ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) (que se encuentra en limones, naranjas y tomates) y el ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) (en ruibarbos y espinacas).

15

Sumario

Avance del capítulo

- Comenzaremos con una revisión y ampliación de las definiciones de los ácidos y bases de Brønsted (en el capítulo 4) en términos de pares conjugados ácido-base. (15.1)
- Después, examinaremos las propiedades ácido-base del agua y definiremos la constante del producto iónico para la autoionización del agua que produce iones H^+ y OH^-. (15.2)
- Definiremos al pH como una medida de la acidez y también presentaremos la escala del pOH. Observaremos que la acidez de una disolución depende de las concentraciones relativas de iones H^+ y OH^-. (15.3)
- Los ácidos y bases se pueden clasificar como fuertes o débiles, según la extensión de su ionización en la disolución. (15.4)
- Aprenderemos a calcular el pH de una disolución de un ácido débil a partir de su concentración y su constante de ionización y a desarrollar cálculos similares para bases débiles. (15.5 y 15.6)
- Derivaremos una relación importante entre las constantes de ionización de ácidos y bases de un par conjugado. (15.7)
- Después estudiaremos los ácidos dipróticos y polipróticos. (15.8)
- Continuaremos explorando la relación entre la fuerza del ácido y su estructura molecular. (15.9)
- Las reacciones entre sales y agua las podemos estudiar en términos de ionizaciones de ácidos y bases de los cationes y aniones individuales que constituyen la sal. (15.10)
- Los óxidos y los hidróxidos se pueden clasificar como ácidos, básicos y anfóteros. (15.11)
- El capítulo concluye con un análisis de los ácidos y bases de Lewis. Un ácido de Lewis es un aceptor de electrones y una base de Lewis es un donador de electrones. (15.12)

Algunos de los procesos más importantes de los sistemas químicos y biológicos son reacciones ácido-base en disolución acuosa. En este capítulo, el primero de los dos que se relacionan con las propiedades de los ácidos y las bases, estudiaremos algunas definiciones de ácidos y bases, la escala del pH, la ionización de ácidos y bases débiles y la relación entre la fuerza de los ácidos y la estructura molecular. También analizaremos los óxidos que pueden actuar como ácidos y bases.

15.1 Ácidos y bases de Brønsted

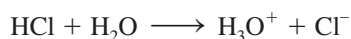
En el capítulo 4 definimos un ácido de Brønsted como una sustancia capaz de donar un protón, y una base de Brønsted como una sustancia que puede aceptar un protón. En general, estas definiciones son adecuadas para analizar las propiedades y las reacciones de los ácidos y las bases.

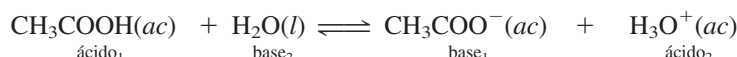
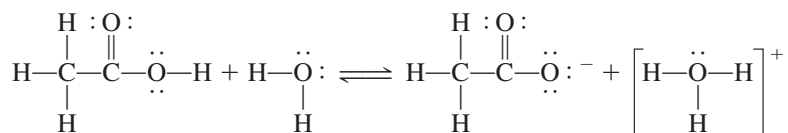
Conjugar significa "unirse entre sí".

Una extensión de la definición de Brønsted de ácidos y bases es el concepto de ***par conjugado ácido-base***, que se define como *un ácido y su base conjugada o como una base y su ácido conjugado*. La base conjugada de un ácido de Brønsted es la especie que resulta cuando el ácido pierde un protón. A la inversa, un ácido conjugado resulta de la adición de un protón a una base de Brønsted.

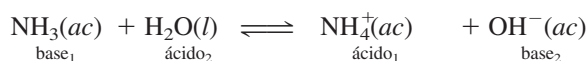
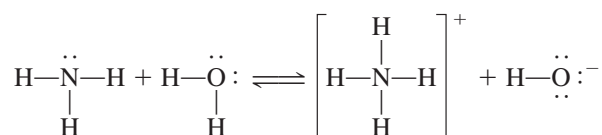
Todo ácido de Brønsted tiene una base conjugada y toda base de Brønsted tiene un ácido conjugado. Por ejemplo, el ion cloruro (Cl^-) es la base conjugada que se forma a partir del ácido HCl, y H_2O es la base conjugada a partir del ácido H_3O^+ (ion hidronio).

El protón siempre está asociado con moléculas de agua en disolución acuosa. El ion H_3O^+ es la fórmula más simple de un protón hidratado.

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

Del mismo modo, la ionización del ácido acético se representa como

$$\underset{\text{ácido}_1}{CH_3COOH(ac)} + \underset{\text{base}_2}{H_2O(l)} \rightleftharpoons \underset{\text{base}_1}{CH_3COO^-(ac)} + \underset{\text{ácido}_2}{H_3O^+(ac)}$$

Los subíndices 1 y 2 identifican los dos pares conjugados ácido-base. Así, el ion acetato (CH_3COO^-) es la base conjugada de CH_3COOH. Tanto la ionización del HCl (vea la sección 4.3) como la ionización del CH_3COOH son ejemplos de reacciones ácido-base de Brønsted.

La definición de Brønsted también permite clasificar el amoniaco como una base, debido a su capacidad para aceptar un protón:

$$\underset{\text{base}_1}{NH_3(ac)} + \underset{\text{ácido}_2}{H_2O(l)} \rightleftharpoons \underset{\text{ácido}_1}{NH_4^+(ac)} + \underset{\text{base}_2}{OH^-(ac)}$$

En este caso, NH_4^+ es el ácido conjugado de la base NH_3, y el ion hidróxido OH^- es la base conjugada del ácido H_2O. Observe que el átomo de la base de Brønsted que acepta un ion H^+ debe tener un par de electrones libres.

En el ejemplo 15.1 identificamos los pares conjugados en una reacción ácido-base.

EJEMPLO 15.1

Identifique los pares conjugados ácido-base en la reacción entre el amoniaco y el ácido fluorhídrico en disolución acuosa.

$$NH_3(ac) + HF(ac) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + F^-(ac)$$

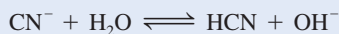
(*continúa*)

Estrategia Recuerde que una base conjugada siempre tiene un átomo H menos y una carga más negativa (o una carga positiva menor) que la fórmula del ácido correspondiente.

Solución El NH_3 tiene un átomo H menos y una carga positiva menor que NH_4^+, el F^- tiene un átomo H menos y una carga más negativa que HF. Por tanto, los pares conjugados ácido-base son: 1) NH_4^+ y NH_3, y 2) HF y F^-.

Problema similar: 15.5.

Ejercicio de práctica Identifique los pares conjugados ácido-base para la reacción

$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$$

Revisión de conceptos

¿Cuál de los siguientes no es un par conjugado ácido base?
a) HNO_2–NO_2^-. *b*) H_2CO_3–CO_3^{2-}. *c*) $CH_3NH_3^+$–CH_3NH_2.

Es admisible representar el protón en disolución acuosa como H^+ o como H_3O^+. La fórmula H^+ es más práctica para cálculos que incluyen concentraciones de iones hidrógeno o constantes de equilibrio, en tanto que H_3O^+ es de mayor utilidad en el estudio de las propiedades ácido-base de Brønsted.

15.2 Propiedades ácido-base del agua

Como es bien sabido, el agua es un disolvente único. Una de sus propiedades especiales es su capacidad para actuar como ácido o como base. El agua se comporta como una base en reacciones con ácidos como HCl y CH_3COOH y funciona como un ácido frente a bases como el NH_3. El agua es un electrólito muy débil y, por tanto, un mal conductor de la electricidad, pero experimenta una ligera ionización:

El agua del grifo y la proveniente de fuentes subterráneas son conductoras de la electricidad debido a que contienen gran cantidad de iones disueltos.

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(ac) + OH^-(ac)$$

En ocasiones, a esta reacción se le conoce como *autoionización* del agua. Para describir las propiedades ácido-base del agua, según el esquema de Brønsted, la autoionización del agua se expresa como sigue (véase también la figura 15.1):

$$\text{H—}\ddot{\text{O}}\text{:} \; (\text{—H}) + \text{H—}\ddot{\text{O}}\text{:} \; (\text{—H}) \rightleftharpoons \left[\text{H—}\ddot{\text{O}}\text{—H} \; (\text{—H})\right]^+ + \text{H—}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}\text{:}^-$$

o

$$\underset{\text{ácido}_1}{H_2O} + \underset{\text{base}_2}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{ácido}_2}{H_3O^+} + \underset{\text{base}_1}{OH^-} \qquad (15.1)$$

Los pares conjugados ácido-base son: 1) H_2O (ácido) y OH^- (base), y 2) H_3O^+ (ácido) y H_2O (base).

Figura 15.1 Reacción entre dos moléculas de agua para formar iones hidronio e hidroxilo.

El producto iónico del agua

Recuerde que en el agua pura, $[H_2O]$ = 55.5 *M* (vea la página 621).

En el estudio de las reacciones ácido-base, la concentración del ion hidrógeno es muy importante, ya que indica la acidez o basicidad de una disolución. Ya que sólo una fracción muy pequeña de moléculas del agua se ioniza, la concentración del agua, $[H_2O]$, permanece virtualmente sin cambios. Por consiguiente, la constante de equilibrio para la autoionización del agua, de acuerdo con la ecuación (15.1), es

$$K_c = [H_3O^+][OH^-]$$

Como se utiliza $H^+(ac)$ y $H_3O^+(ac)$ de manera indistinta para representar al protón hidratado, la constante de equilibrio también se puede expresar como

$$K_c = [H^+][OH^-]$$

Para indicar que la constante de equilibrio se refiere a la autoionización del agua, se reemplaza K_c con K_w

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = [H^+][OH^-] \qquad (15.2)$$

donde K_w se denomina ***constante del producto iónico***, que es *el producto de las concentraciones molares de los iones H^+ y OH^- a una temperatura en particular.*

Si fuera posible remover y examinar aleatoriamente 10 partículas (H_2O, H^+ o OH^-) por segundo de un litro de agua, ¡tomaría dos años, de trabajo sin descanso, encontrar un ion H^+!

En el agua pura a 25°C las concentraciones de los iones H^+ y OH^- son iguales y se encuentra que $[H^+] = 1.0 \times 10^{-7}$ *M* y $[OH^-] = 1.0 \times 10^{-7}$ *M*. Entonces, a partir de la ecuación (15.2), a 25°C

$$K_w = (1.0 \times 10^{-7})(1.0 \times 10^{-7}) = 1.0 \times 10^{-14}$$

Independientemente de que se trate de agua pura o de una disolución acuosa de especies disueltas, la siguiente relación *siempre* se cumple a 25°C:

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} \qquad (15.3)$$

Siempre que $[H^+] = [OH^-]$ se dice que la disolución acuosa es neutra. En una disolución ácida hay un exceso de iones H^+, de modo que $[H^+] > [OH^-]$. En una disolución básica hay un exceso de iones hidroxilo, por lo que $[H^+] < [OH^-]$. En la práctica podemos cambiar tanto la concentración de los iones H^+ como la de los iones OH^- en disolución, pero no podemos variar ambas de manera independiente. Si ajustamos una disolución de manera que $[H^+] = 1.0 \times 10^{-6}$ *M*, la concentración de OH^- *debe* cambiar a

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-6}} = 1.0 \times 10^{-8}\ M$$

En el ejemplo 15.2 se proporciona una aplicación de la ecuación (15.3).

EJEMPLO 15.2

La concentración de iones OH^- en cierta disolución limpiadora para el hogar a base de amoniaco es de 0.0025 *M*. Calcule la concentración de iones H^+.

Estrategia Se nos proporciona la concentración de los iones OH^- y se nos pide que calculemos $[H^+]$. La relación entre $[H^+]$ y $[OH^-]$ en agua o en una disolución acuosa está dada por el producto iónico del agua, K_w [ecuación (15.3)].

(*continúa*)

Solución Al reordenar la ecuación (15.3) escribimos

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.0025} = 4.0 \times 10^{-12}\,M$$

Verificación Como $[H^+] < [OH^-]$, la disolución es básica, como podríamos esperar con base en el análisis previo de la reacción del amoniaco con agua.

Problemas similares: 15.15, 15.16.

Ejercicio de práctica Calcule la concentración de iones OH^- en una disolución de HCl cuya concentración de iones hidrógeno es 1.3 *M*.

15.3 El pH: una medida de la acidez

Puesto que las concentraciones de los iones H^+ y OH^- en disoluciones acuosas con frecuencia son números muy pequeños y, por tanto, es difícil trabajar con ellos, Soren Sorensen[1] propuso, en 1909, una medida más práctica denominada pH. El ***pH*** de una disolución se define como *el logaritmo negativo de la concentración del ion hidrógeno (en mol/L):*

$$\text{pH} = -\log [H_3O^+] \quad \text{o} \quad \text{pH} = -\log [H^+] \qquad (15.4)$$

Hay que recordar que la ecuación (15.4) es sólo una definición establecida para tener números convenientes con los cuales trabajar. El logaritmo negativo proporciona un número positivo para el pH, el cual, de otra manera, sería negativo debido al pequeño valor de $[H^+]$. Así, el término $[H^+]$ en la ecuación (15.4) sólo corresponde a la *parte numérica* de la expresión para la concentración del ion hidrógeno, ya que no se puede tomar el logaritmo de las unidades. Entonces, al igual que la constante de equilibrio, el pH de una disolución es una cantidad adimensional.

El pH de disoluciones ácidas concentradas puede ser negativo. Por ejemplo, el pH de una disolución de HCl 2.0 *M* es de –0.30.

Debido a que el pH sólo es una manera de expresar la concentración del ion hidrógeno, las disoluciones ácidas y básicas a 25°C se identifican por sus valores del pH, como sigue:

Disoluciones ácidas: $[H^+] > 1.0 \times 10^{-7}\,M$, pH < 7.00
Disoluciones básicas: $[H^+] < 1.0 \times 10^{-7}\,M$, pH > 7.00
Disoluciones neutras: $[H^+] = 1.0 \times 10^{-7}\,M$, pH $= 7.00$

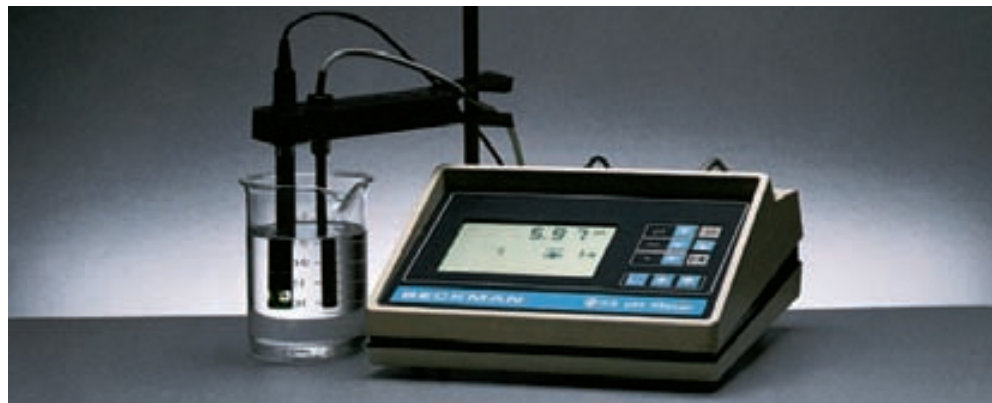
Observe que el pH aumenta a medida que $[H^+]$ disminuye.

Es probable que algunas veces se nos proporcione el valor del pH de una disolución y se nos pida calcular la concentración del ion H^+. En ese caso, necesitamos obtener el antilogaritmo de la ecuación (15.4) como sigue:

$$[H_3O^+] = 10^{-\text{pH}} \quad \text{o} \quad [H^+] = 10^{-\text{pH}} \qquad (15.5)$$

Debe recordarse que la definición que se acaba de mostrar del pH, así como todos los cálculos que incluyen concentraciones de disoluciones (expresadas como molaridad o molalidad) que estudiamos en los capítulos anteriores, están sujetos a cierto error, porque en ellos se supone, de manera implícita, el comportamiento ideal. En realidad, tanto la formación de pares iónicos como diversos tipos de interacciones moleculares, pueden afectar la concentración real de las especies en disolución y, por tanto, también los valores de la constante de equilibrio. Esta situación es análoga a la relación que existe entre el comportamiento de los

[1] Soren Peer Lauritz Sorensen (1868-1939). Bioquímico danés. Sorensen originalmente escribió el símbolo como p_H y designó a la p como "el exponente del ion hidrógeno" (*Wasserstoffionexponent*); es la letra inicial de *Potenz* (alemán), *puissance* (francés) y *power* (inglés). Ahora se acostumbra escribir el símbolo como pH.

Figura 15.2 Un medidor del pH se utiliza comúnmente en el laboratorio para determinar el pH de una disolución. A pesar de que muchos medidores del pH tienen escalas marcadas con valores que van de 1 a 14, los valores del pH, de hecho, pueden ser menores a 1 y mayores que 14.

gases ideales y el de los gases reales que estudiamos en el capítulo 5. Dependiendo de la temperatura, el volumen, la cantidad y el tipo del gas presente, la medición de la presión del gas puede diferir de la que se calcula con la ecuación de los gases ideales. De manera semejante, la concentración real o "efectiva" de un soluto tal vez no sea la que se espera tomando en cuenta la cantidad de sustancia que originalmente se encuentra disuelta en una disolución. De la misma manera que tenemos la ecuación de Van der Waals, entre otras, para ajustar las diferencias entre el comportamiento de gas ideal y el comportamiento no ideal, se cuenta con alternativas para explicar el comportamiento no ideal de las disoluciones.

Una manera es reemplazar el término concentración por el de *actividad*, que representa la concentración efectiva. Entonces, estrictamente hablando, el pH de la disolución se debe definir como

$$pH = -\log a_{H^+} \tag{15.6}$$

donde a_{H^+} es la actividad del ion H^+. Como se mencionó en el capítulo 14 (vea la página 621), para una disolución ideal, la actividad es numéricamente igual a la concentración. En cuanto a disoluciones reales, la actividad por lo general difiere de la concentración, algunas veces de manera apreciable. Una vez que se conoce la concentración del soluto, hay formas confiables basadas en la termodinámica para estimar su actividad, pero los detalles no se incluirán en este texto. Por tanto, recuerde que el pH medido, excepto para disoluciones diluidas, por lo general no es el mismo que el calculado a partir de la ecuación (15.4), debido a que la concentración en molaridad del ion H^+ no es numéricamente igual a su valor de actividad. Aunque continuaremos utilizando la concentración en el análisis, es importante saber que este enfoque nos dará sólo una aproximación de los procesos químicos que en realidad se presentan en la fase de la disolución.

En el laboratorio, el pH de una disolución se mide con un medidor de pH (figura 15.2). En la tabla 15.1 se muestran los valores del pH de algunos fluidos comunes. Como observamos, el pH de los fluidos corporales varía mucho, en virtud de su localización y de su función. El pH bajo (alta acidez) de los jugos gástricos facilita la digestión, en tanto que el pH más alto de la sangre es necesario para el transporte del oxígeno. Estas acciones, que dependen del pH, se ejemplifican en la sección Química en acción de este capítulo y en el 16.

TABLA 15.1
Los pH de algunos fluidos comunes

Muestra	Valor del pH
Jugo gástrico en el estómago	1.0-2.0
Jugo de limón	2.4
Vinagre	3.0
Jugo de uva	3.2
Jugo de naranja	3.5
Orina	4.8-7.5
Agua expuesta al aire*	5.5
Saliva	6.4-6.9
Leche	6.5
Agua pura	7.0
Sangre	7.35-7.45
Lágrimas	7.4
Leche de magnesia	10.6
Amoniaco doméstico	11.5

* El agua expuesta al aire durante largo tiempo absorbe el CO_2 atmosférico para formar ácido carbónico, H_2CO_3.

Con el logaritmo negativo de la concentración de iones hidróxido de una disolución se obtiene una escala de pOH, análoga a la del pH. Así, definimos el pOH como

$$pOH = -\log [OH^-] \tag{15.7}$$

Si tenemos el valor de pOH de una disolución y se nos pide calcular la concentración del ion OH^-, podemos extraer el antilogaritmo de la ecuación (15.7) como se muestra a continuación

$$[OH^-] = 10^{-pOH} \tag{15.8}$$

Ahora, al considerar otra vez la constante del producto iónico del agua a 25°C:

$$[H^+][OH^-] = K_w = 1.0 \times 10^{-14}$$

Al tomar el logaritmo negativo en ambos lados, obtenemos

$$(-\log [H^+] + \log [OH^-]) = -\log (1.0 \times 10^{-14})$$
$$-\log [H^+] - \log [OH^-] = 14.00$$

A partir de las definiciones del pH y del pOH, obtenemos

$$pH + pOH = 14.00 \quad (15.9)$$

La ecuación (15.9) constituye otra forma de expresar la relación entre la concentración de ion H^+ y la concentración de ion OH^-.

En los ejemplos 15.3, 15.4 y 15.5 se muestran cálculos que implican el pH.

EJEMPLO 15.3

La concentración de iones H^+ en una botella de vino de mesa, justo después de que se le removió el corcho, fue de 3.2×10^{-4} *M*. Sólo se consumió la mitad del vino. Se encontró que la otra mitad, después de haber estado expuesta al aire durante un mes, tenía una concentración de ion hidrógeno igual a 1.0×10^{-3} *M*. Calcule el pH del vino en estas dos ocasiones.

Estrategia Se nos da la concentración del ion H^+ y se nos pide calcular el pH de la disolución. ¿Cuál es la definición del pH?

Solución De acuerdo con la ecuación (15.4), $pH = -\log [H^+]$. Cuando se abrió la botella por primera vez, $[H^+] = 3.2 \times 10^{-4}$ *M*, que sustituimos en la ecuación (15.4)

$$pH = -\log [H^+]$$
$$= -\log (3.2 \times 10^{-4}) = 3.49$$

En la segunda ocasión $[H^+] = 1.0 \times 10^{-3}$ *M*, de manera que

$$pH = -\log (1.0 \times 10^{-3}] = 3.00$$

En cada caso, el pH tiene sólo dos cifras significativas. Los dos dígitos a la derecha del decimal en 3.49 nos dicen que hay dos cifras significativas en el número original (vea el apéndice 4).

Comentario El incremento en la concentración de ion hidrógeno (o disminución en el pH) es, en gran parte, resultado de la conversión de una parte del alcohol (etanol) en ácido acético, una reacción que tiene lugar en presencia del oxígeno molecular.

Problemas similares: 15.17 y 15.18.

Ejercicio de práctica El ácido nítrico (HNO_3) se utiliza en la producción de fertilizantes, colorantes, medicamentos y explosivos. Calcule el pH de una disolución de HNO_3 que tiene una concentración de ion hidrógeno de 0.76 *M*.

EJEMPLO 15.4

El pH del agua de lluvia recolectada en determinada región del noreste de Estados Unidos en un día en particular fue de 4.82. Calcule la concentración del ion H^+ del agua de lluvia.

Estrategia Aquí se nos dio el pH de una disolución y se nos pidió calcular $[H^+]$. Debido a que el pH está definido como $pH = -\log [H^+]$, podemos encontrar el valor de $[H^+]$ al tomar el antilogaritmo del pH; es decir, $[H^+] = 10^{-pH}$, como se mostró en la ecuación (15.5).

(*continúa*)

Solución A partir de la ecuación (15.4)

$$pH = -\log [H^+] = 4.82$$

Por tanto,

$$\log [H^+] = -4.82$$

Para calcular $[H^+]$, necesitamos tomar el antilogaritmo de −4.82

$$[H^+] = 10^{-4.82} = 1.5 \times 10^{-5}\ M$$

Las calculadoras científicas tienen una función antilogarítmica que algunas veces está señalada como INV log o 10^x.

Verificación Como el pH está entre 4 y 5, podemos esperar que $[H^+]$ esté entre 1×10^{-4} *M* y 1×10^{-5} *M*. Por tanto, la respuesta es razonable.

Problema similar: 15.19.

Ejercicio de práctica El pH de cierto jugo de naranja es de 3.33. Calcule la concentración del ion H^+.

EJEMPLO 15.5

En una disolución de NaOH, $[OH^-]$ es de 2.9×10^{-4} *M*. Calcule el pH de la disolución.

Estrategia Este problema se puede resolver en dos pasos. Primero, necesitamos calcular el pOH utilizando la ecuación (15.7). Después, utilizamos la ecuación (15.9) para calcular el pH de la disolución.

Solución Utilizamos la ecuación (15.7)

$$\begin{aligned} pOH &= -\log [OH^-] \\ &= -\log [2.9 \times 10^{-4}] \\ &= 3.54 \end{aligned}$$

Ahora utilizamos la ecuación (15.9):

$$\begin{aligned} pH + pOH &= 14.00 \\ pH &= 14.00 - pOH \\ &= 14.00 - 3.54 = 10.46 \end{aligned}$$

Como alternativa, podemos utilizar la constante del producto iónico del agua, $K_w = [H^+][OH^-]$, para calcular $[H^+]$ y después calculamos el pH a partir de $[H^+]$. Inténtelo.

Verificación La respuesta muestra que la disolución es básica (pH > 7), de conformidad con una disolución de NaOH.

Problema similar: 15.18.

Ejercicio de práctica La concentración del ion OH^- de una muestra de sangre es de 2.5×10^{-7} *M*. ¿Cuál es el pH de la sangre?

15.4 Fuerza de los ácidos y las bases

En realidad, no se conocen ácidos que se ionicen completamente en el agua.

Los ***ácidos fuertes*** *son electrólitos fuertes que*, para fines prácticos, *se supone que se ionizan completamente en el agua* (figura 15.3). La mayoría de los ácidos fuertes son ácidos inorgánicos como el ácido clorhídrico (HCl), el ácido nítrico (HNO_3), el ácido perclórico ($HClO_4$) y el ácido sulfúrico (H_2SO_4):

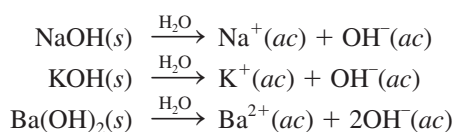
$$\begin{aligned} HCl(ac) + H_2O(l) &\longrightarrow H_3O^+(ac) + Cl^-(ac) \\ HNO_3(ac) + H_2O(l) &\longrightarrow H_3O^+(ac) + NO_3^-(ac) \\ HClO_4(ac) + H_2O(l) &\longrightarrow H_3O^+(ac) + ClO_4^-(ac) \\ H_2SO_4(ac) + H_2O(l) &\longrightarrow H_3O^+(ac) + HSO_4^-(ac) \end{aligned}$$

Figura 15.3 Avance de la ionización de un ácido fuerte como el HCl (izquierda) y uno débil como el HF (derecha). Inicialmente estaban presentes 6 moléculas de HCl y 6 de HF. Se supone que el ácido fuerte se ioniza completamente en disolución. El protón existe en disolución como el ion hidronio (H_3O^+).

Observe que el H_2SO_4 es un ácido diprótico; aquí sólo mostramos la primera etapa de ionización. En el equilibrio, las disoluciones de los ácidos fuertes carecen de moléculas de ácido sin ionizar.

La mayor parte de los ácidos son ***ácidos débiles***, los cuales *se ionizan, sólo en forma limitada, en el agua*. En el equilibrio, las disoluciones acuosas de los ácidos débiles contienen una mezcla de moléculas del ácido sin ionizar, iones H_3O^+ y la base conjugada. Como ejemplos de ácidos débiles están el ácido fluorhídrico (HF), el ácido acético (CH_3COOH) y el ion amonio (NH_4^+). La ionización limitada de los ácidos débiles se relaciona mediante su constante de equilibrio de ionización, la cual estudiaremos en la siguiente sección.

Igual que los ácidos fuertes, las ***bases fuertes*** *son electrólitos fuertes que se ionizan completamente en agua*. Los hidróxidos de los metales alcalinos y los de algunos metales alcalinotérreos son bases fuertes. [Todos los hidróxidos de los metales alcalinos son solubles. En el caso de los hidróxidos de los metales alcalinotérreos, el $Be(OH)_2$ y el $Mg(OH)_2$ son insolubles; $Ca(OH)_2$ y $Sr(OH)_2$ son ligeramente solubles, y el $Ba(OH)_2$ es soluble.] Algunos ejemplos de bases fuertes son:

$$NaOH(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(ac) + OH^-(ac)$$
$$KOH(s) \xrightarrow{H_2O} K^+(ac) + OH^-(ac)$$
$$Ba(OH)_2(s) \xrightarrow{H_2O} Ba^{2+}(ac) + 2OH^-(ac)$$

En sentido estricto, los hidróxidos de estos metales no son bases de Brønsted porque son incapaces de aceptar un protón. Sin embargo, el ion hidróxido (OH^-), que se forma cuando se ionizan, *es* una base de Brønsted porque puede aceptar un protón:

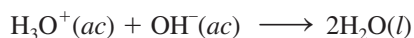
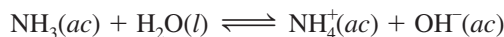
$$H_3O^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow 2H_2O(l)$$

El Zn reacciona más vigorosamente con un ácido fuerte como el HCl (izquierda) que con un ácido débil como el CH_3COOH (derecha) de la misma concentración debido a que hay más iones H^+ en la primera disolución.

TABLA 15.2 Fuerzas relativas de pares conjugados ácido-base

		Ácido	Base conjugada	
Aumenta la fuerza del ácido ↑	Ácidos fuertes	$HClO_4$ (ácido perclórico)	ClO_4^- (ion perclorato)	Aumenta la fuerza de la base ↓
		HI (ácido yodhídrico)	I^- (ion yoduro)	
		HBr (ácido bromhídrico)	Br^- (ion bromuro)	
		HCl (ácido clorhídrico)	Cl^- (ion cloruro)	
		H_2SO_4 (ácido sulfúrico)	HSO_4^- (ion hidrogenosulfato)	
		HNO_3 (ácido nítrico)	NO_3^- (ion nitrato)	
		H_3O^+ (ion hidronio)	H_2O (agua)	
	Ácidos débiles	HSO_4^- (ion hidrogenosulfato)	SO_4^{2-} (ion sulfato)	
		HF (ácido fluorhídrico)	F^- (ion fluoruro)	
		HNO_2 (ácido nitroso)	NO_2^- (ion nitrito)	
		HCOOH (ácido fórmico)	$HCOO^-$ (ion formato)	
		CH_3COOH (ácido acético)	CH_3COO^- (ion acetato)	
		NH_4^+ (ion amonio)	NH_3 (amoniaco)	
		HCN (ácido cianhídrico)	CN^- (ion cianuro)	
		H_2O (agua)	OH^- (ion hidróxido)	
		NH_3 (amoniaco)	NH_2^- (ion amiduro)	

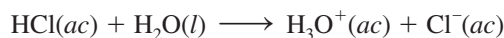
Entonces, cuando decimos que el NaOH o cualquier otro hidróxido metálico es una base, en realidad hacemos referencia a la especie OH^- que se deriva del hidróxido.

Las ***bases débiles***, igual que los ácidos débiles, *son electrólitos débiles*. El amoniaco es una base débil. En agua se ioniza en forma muy limitada:

$$NH_3(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac)$$

Observe que, a diferencia de los ácidos, el NH_3 no dona un protón al agua, sino que se comporta como una base al aceptar un protón de ésta para formar los iones NH_4^+ y OH^-.

En la tabla 15.2 se muestran algunos pares conjugados ácido-base importantes, en orden de sus fuerzas relativas. Los pares conjugados ácido-base tienen las siguientes propiedades:

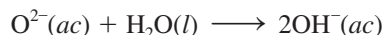
1. Si un ácido es fuerte, la fuerza de su base conjugada no puede medirse. Así, el ion Cl^-, que es la base conjugada del HCl, un ácido fuerte, es una base muy débil.
2. El H_3O^+ es el ácido más fuerte que puede existir en disolución acuosa. Los ácidos más fuertes que el H_3O^+ reaccionan con el agua para producir H_3O^+ y sus bases conjugadas correspondientes. Así, el HCl, que es un ácido más fuerte que el H_3O^+, reacciona completamente con el agua para formar H_3O^+ y Cl^-:

$$HCl(ac) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(ac) + Cl^-(ac)$$

   Los ácidos más débiles que el H_3O^+ reaccionan con el agua en una proporción mucho menor para formar H_3O^+ y sus bases conjugadas correspondientes. Por ejemplo, el siguiente equilibrio, en principio, se encuentra desplazado hacia la izquierda:

$$HF(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + F^-(ac)$$

3. El ion OH^- es la base más fuerte que puede existir en disolución acuosa. Las bases más fuertes que el OH^- reaccionan con agua para producir OH^- y sus ácidos conjugados corres-

pondientes. Por ejemplo, el ion óxido (O^{2-}) es una base más fuerte que el OH^-, por lo que reacciona completamente con el agua como sigue:

$$O^{2-}(ac) + H_2O(l) \longrightarrow 2OH^-(ac)$$

Por esta razón el ion óxido no existe en disoluciones acuosas.

En el ejemplo 15.6 se muestra cómo se hacen los cálculos del pH para una disolución que contiene un ácido fuerte y para una disolución de una base fuerte.

EJEMPLO 15.6

Calcule el pH de: *a*) una disolución de HCl de 1.0×10^{-3} *M* y *b*) una disolución de $Ba(OH)_2$ 0.020 *M*.

Estrategia Recuerde que HCl es un ácido fuerte y $Ba(OH)_2$ es una base fuerte. Por tanto, estas especies se ionizan completamente y nada de HCl o $Ba(OH)_2$ quedará en las disoluciones.

Solución *a*) La ionización del HCl es

$$HCl(ac) \longrightarrow H^+(ac) + Cl^-(ac)$$

Recuerde que $H^+(ac)$ es lo mismo que $H_3O^+(ac)$.

Las concentraciones de todas las especies (HCl, H^+ y Cl^-) antes y después de la ionización se pueden representar de la siguiente forma:

	$HCl(ac)$	$\longrightarrow$	$H^+(ac)$	+	$Cl^-(ac)$
Inicial (*M*):	1.0×10^{-3}		0.0		0.0
Cambio (*M*):	-1.0×10^{-3}		$+1.0 \times 10^{-3}$		$+1.0 \times 10^{-3}$
Final (*M*):	0.0		1.0×10^{-3}		1.0×10^{-3}

Usamos el método ICE para resolver las disoluciones de equilibrio como se muestra en la sección 14.4 (p. 634).

Un cambio positivo (+) representa un incremento y un cambio negativo (−) indica una disminución en la concentración. Por tanto,

$$[H^+] = 1.0 \times 10^{-3}\ M$$
$$pH = -\log (1.0 \times 10^{-3})$$
$$= 3.00$$

b) $Ba(OH)_2$ es una base fuerte; cada unidad de $Ba(OH)_2$ produce dos iones OH^-:

$$Ba(OH)_2(ac) \longrightarrow Ba^{2+}(ac) + 2OH^-(ac)$$

Los cambios en las concentraciones de todas las especies se pueden representar así:

	$Ba(OH)_2(ac)$	$\longrightarrow$	$Ba^{2+}(ac)$	+	$2OH^-(ac)$
Inicial (*M*):	0.020		0.00		0.00
Cambio (*M*):	−0.020		+0.020		+2(0.020)
Final (*M*):	0.00		0.020		0.040

Así,

$$[OH^-] = 0.040\ M$$
$$pOH = -\log 0.040 = 1.40$$

Por tanto, con base en la ecuación (15.8),

$$pH = 14.00 - pOH$$
$$= 14.00 - 1.40$$
$$= 12.60$$

(*continúa*)

Verificación Observe que, como el valor de 1.0×10^{-7} M es muy pequeño comparado con 1.0×10^{-3} M y 0.040 M, se ha ignorado la contribución de la autoionización del agua para $[H^+]$ y $[OH^-]$, tanto en *a*) como en *b*).

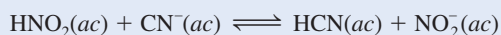
Problema similar: 15.18.

Ejercicio de práctica Calcule el pH de una disolución de $Ba(OH)_2$ 1.8×10^{-2} M.

Si conocemos las fuerzas relativas de dos ácidos, podemos predecir la posición del equilibrio entre uno de los ácidos y la base conjugada del otro, como se ilustra en el ejemplo 15.7.

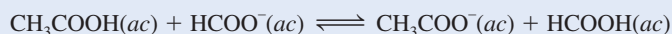
EJEMPLO 15.7

Prediga la dirección de la siguiente reacción en disolución acuosa:

$$HNO_2(ac) + CN^-(ac) \rightleftharpoons HCN(ac) + NO_2^-(ac)$$

Estrategia El problema es determinar si, en el equilibrio, la reacción se desplazará hacia la derecha, favoreciendo a HCN y NO_2^- o hacia la izquierda, favoreciendo a HNO_2 y CN^-. ¿Cuál de los dos es un ácido más fuerte y por tanto un donador de protones más fuerte: HNO_2 o HCN? ¿Cuál de los dos es una base más fuerte y por tanto un aceptor de protones más fuerte: CN^- o NO_2^-? Recuerde que cuanto más fuerte sea el ácido, más débil será la base conjugada.

Solución En la tabla 15.2 podemos observar que HNO_2 es un ácido más fuerte que HCN. Así, CN^- es una base más fuerte que NO_2^-. La reacción neta procederá de izquierda a derecha como está escrita, debido a que HNO_2 es un mejor donador de protones que HCN (y CN^- es mejor aceptor de protones que NO_2^-).

Problema similar: 15.37.

Ejercicio de práctica Prediga si la constante de equilibrio para la siguiente reacción es mayor o menor que 1:

$$CH_3COOH(ac) + HCOO^-(ac) \rightleftharpoons CH_3COO^-(ac) + HCOOH(ac)$$

Revisión de conceptos

a) Mencione en orden de concentración decreciente todas las especies iónicas y moleculares en las siguientes disoluciones ácidas: *i*) HNO_3 y *ii*) HF.

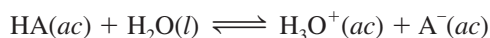
b) Mencione en orden de concentración decreciente todas las especies iónicas y moleculares en las siguientes disoluciones básicas: *i*) NH_3 y *ii*) KOH.

15.5 Ácidos débiles y la constante de ionización de un ácido

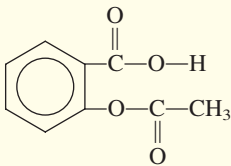
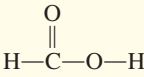
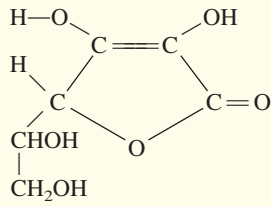
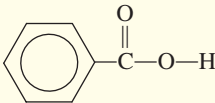
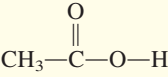
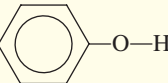
Como hemos visto, existen relativamente pocos ácidos fuertes. La mayoría de los ácidos son débiles. Considere un ácido monoprótico débil, HA. Su ionización en agua se representa como

$$HA(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + A^-(ac)$$

o en forma simple

$$HA(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + A^-(ac)$$

La expresión del equilibrio para esta ionización es

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{o} \quad K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \qquad (15.10)$$

Todas las concentraciones en esta ecuación son concentraciones al equilibrio.

donde K_a, la ***constante de ionización de un ácido***, es *la constante de equilibrio para la ionización de un ácido*. A cierta temperatura, la fuerza del ácido HA se mide cuantitativamente mediante la magnitud de K_a. Cuanto mayor sea el valor de K_a, el ácido será más fuerte, es decir, mayor será la concentración de iones H^+ en el equilibrio, debido a su ionización. Sin embargo, debemos recordar que sólo los ácidos débiles tienen valores de K_a asociados con ellos.

En la tabla 15.3 se presentan los valores de K_a, a 25°C, de algunos ácidos débiles, en orden decreciente de fuerza de acidez. Aunque todos son ácidos débiles, en el grupo hay una gran variación en su fuerza. Por ejemplo, la K_a para HF (7.1×10^{-4}) es casi 1.5 millones de veces mayor que la del HCN (4.9×10^{-10}).

Al final del libro se proporciona un índice de todas las tablas y figuras útiles de este texto.

Por lo general podemos calcular la concentración de ion hidrógeno o el pH de una disolución ácida en equilibrio a partir de la concentración inicial del ácido y del valor de su K_a.

TABLA 15.3 Constantes de ionización de algunos ácidos débiles y sus bases conjugadas a 25°C

Nombre del ácido	Fórmula	Estructura	K_a	Base conjugada	K_b†
Ácido fluorhídrico	HF	H—F	7.1×10^{-4}	F^-	1.4×10^{-11}
Ácido nitroso	HNO_2	O═N—O—H	4.5×10^{-4}	NO_2^-	2.2×10^{-11}
Ácido acetilsalicílico (aspirina)	$C_9H_8O_4$	[anillo de benceno con —C(═O)—O—H y —O—C(═O)—CH$_3$]	3.0×10^{-4}	$C_9H_7O_4^-$	3.3×10^{-11}
Ácido fórmico	HCOOH	H—C(═O)—O—H	1.7×10^{-4}	$HCOO^-$	5.9×10^{-11}
Ácido ascórbico*	$C_6H_8O_6$	[anillo: H—O—C═C—OH, C═O, O, H—C—CHOH—CH$_2$OH]	8.0×10^{-5}	$C_6H_7O_6^-$	1.3×10^{-10}
Ácido benzoico	C_6H_5COOH	[anillo de benceno —C(═O)—O—H]	6.5×10^{-5}	$C_6H_5COO^-$	1.5×10^{-10}
Ácido acético	CH_3COOH	CH$_3$—C(═O)—O—H	1.8×10^{-5}	CH_3COO^-	5.6×10^{-10}
Ácido cianhídrico	HCN	H—C≡N	4.9×10^{-10}	CN^-	2.0×10^{-5}
Fenol	C_6H_5OH	[anillo de benceno —O—H]	1.3×10^{-10}	$C_6H_5O^-$	7.7×10^{-5}

* Para el ácido ascórbico, es el grupo hidroxilo del extremo superior izquierdo el que está asociado con la constante de ionización.
† La constante de ionización básica K_b se analiza en la sección 15.6.

O bien, si conocemos el pH de una disolución de un ácido débil así como su concentración inicial, podemos determinar su K_a. El procedimiento principal para resolver estos problemas, que se relacionan con las concentraciones en el equilibrio, es el mismo que estudiamos en el capítulo 14. Sin embargo, debido a que la ionización ácida representa una clase importante de equilibrio químico en disolución acuosa, plantearemos un procedimiento sistemático para resolver este tipo de problemas, que también ayudará a entender la química implicada.

Suponga que desea calcular el pH de una disolución de HF 0.50 *M* a 25°C. La ionización del HF está dada por

$$HF(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + F^-(ac)$$

A partir de la tabla 15.3 escribimos

$$K_a = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]} = 7.1 \times 10^{-4}$$

El primer paso consiste en identificar todas las especies presentes en la disolución que pueden afectar el pH. Debido a que la ionización de los ácidos débiles es pequeña, las principales especies presentes en el equilibrio son HF sin ionizar y algunos iones H^+ y F^-. Otra especie importante es H_2O, pero su pequeño valor de K_w (1.0×10^{-14}) significa que el agua no contribuye de manera importante a la concentración del ion H^+. Por tanto, a menos que expresemos lo contrario, siempre ignoraremos los iones producidos por la autoionización del agua. Observe que aquí no nos interesa conocer la concentración de los iones OH^- también presentes en la disolución. La concentración de OH^- se determina a partir de la ecuación (15.3), después de haber calculado $[H^+]$.

De acuerdo con los pasos mostrados en la página 635, los cambios en las concentraciones de HF, H^+ y F^- se resumen como sigue:

	$HF(ac)$	$\rightleftharpoons$	$H^+(ac)$	+	$F^-(ac)$
Inicial (*M*):	0.50		0.00		0.00
Cambio (*M*):	$-x$		$+x$		$+x$
Equilibrio (*M*):	$0.50 - x$		x		x

Las concentraciones de HF, H^+ y F^- en el equilibrio, expresadas en función de la incógnita x, se sustituyen en la expresión de la constante de ionización para obtener

$$K_a = \frac{(x)(x)}{0.50 - x} = 7.1 \times 10^{-4}$$

Al reordenar esta expresión, tenemos

$$x^2 + 7.1 \times 10^{-4}x - 3.6 \times 10^{-4} = 0$$

Ésta es una ecuación cuadrática que resolvemos utilizando la fórmula para las ecuaciones de segundo grado (véase el apéndice 4). A veces conviene hacer una simplificación para obtener el valor de x. Debido a que el HF es un ácido débil y los ácidos débiles están poco ionizados, suponemos que x debe ser muy pequeño en comparación con 0.50. Por tanto, hacemos la siguiente aproximación

El signo ≈ significa "aproximadamente igual a". Una analogía de la aproximación es un camión cargado con carbón. Si en el trayecto hubiera perdido unos cuantos trozos de carbón, esto no significaría un cambio apreciable en la masa general de la carga.

$$0.50 - x \approx 0.50$$

Ahora la expresión de la constante de ionización queda

$$\frac{x^2}{0.50 - x} \approx \frac{x^2}{0.50} = 7.1 \times 10^{-4}$$

Al reordenar, obtenemos

$$x^2 = (0.50)(7.1 \times 10^{-4}) = 3.55 \times 10^{-4}$$
$$x = \sqrt{3.55 \times 10^{-4}} = 0.019\ M$$

Así obtenemos el valor de x sin necesidad de utilizar la ecuación cuadrática. En el equilibrio tenemos:

$$[HF] = (0.50 - 0.019)\ M = 0.48\ M$$
$$[H^+] = 0.019\ M$$
$$[F^-] = 0.019\ M$$

y el pH de la disolución es

$$pH = -\log(0.019) = 1.72$$

¿Qué tan buena es esta aproximación? Debido a que los valores de K_a de los ácidos débiles se conocen con una exactitud de sólo ±5%, es razonable que x sea menor que 5% de 0.50, el número al cual se le resta. En otras palabras, la aproximación es válida si la expresión siguiente es igual o menor que 5%:

$$\frac{0.019\ M}{0.50\ M} \times 100\% = 3.8\%$$

Por tanto, la aproximación que hicimos es aceptable.

Ahora considere una situación diferente. Si la concentración inicial de HF es de 0.050 M y utilizamos el procedimiento anterior, obtenemos un valor para x de $6.0 \times 10^{-3}\ M$. Sin embargo, la siguiente comprobación demuestra que esta respuesta no es una aproximación válida porque es mayor que 5% de 0.050 M:

$$\frac{6.0 \times 10^{-3}\ M}{0.50\ M} \times 100\% = 12\%$$

En este caso, podemos obtener un valor aproximado de x resolviendo la ecuación cuadrática.

La ecuación cuadrática

Empezamos por escribir la expresión de la ionización en términos de la incógnita x:

$$\frac{x^2}{0.050 - x} = 7.1 \times 10^{-4}$$
$$x^2 + 7.1 \times 10^{-4}x - 3.6 \times 10^{-5} = 0$$

Esta expresión es una ecuación de segundo grado del tipo $ax^2 + bx + c = 0$. Al utilizar la fórmula de las ecuaciones cuadráticas, escribimos

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$
$$= \frac{-7.1 \times 10^{-4} \pm \sqrt{(7.1 \times 10^{-4})^2 - 4(1)(-3.6 \times 10^{-5})}}{2(1)}$$
$$= \frac{-7.1 \times 10^{-4} \pm 0.012}{2}$$
$$= 5.6 \times 10^{-3}\ M \quad \text{o} \quad -6.4 \times 10^{-3}\ M$$

La segunda solución ($x = -6.4 \times 10^{-3}\ M$) es físicamente imposible puesto que la concentración de los iones producidos como resultado de la ionización no puede ser negativa. Al seleccionar $x = 5.6 \times 10^{-3}\ M$, podemos obtener [HF], $[H^+]$ y $[F^-]$ como sigue:

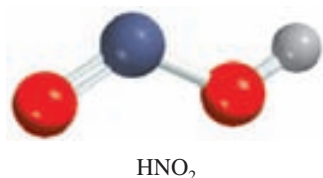
$$[HF] = (0.050 - 5.6 \times 10^{-3})\ M = 0.044\ M$$
$$[H^+] = 5.6 \times 10^{-3}\ M$$
$$[F^-] = 5.6 \times 10^{-3}\ M$$

Entonces, el pH de la disolución es

$$pH = -\log (5.6 \times 10^{-3}) = 2.25$$

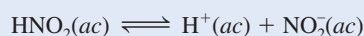
En resumen, los pasos principales para resolver problemas de ionización de ácidos débiles son:

1. Identificar las especies principales que pueden afectar el pH de la disolución. En la mayoría de los casos podemos ignorar la ionización del agua. Omitimos el ion hidroxilo porque su concentración se determina mediante la del ion H^+.
2. Expresar las concentraciones de equilibrio de dichas especies en función de la concentración inicial del ácido y una sola incógnita, *x*, que representa el cambio en la concentración.
3. Escribir la ionización del ácido débil y expresar la constante de ionización K_a en función de las concentraciones de equilibrio de H^+, la base conjugada y el ácido sin ionizar. Primero obtenemos el valor de *x* por el método de aproximación. Si el método de aproximación no es válido, utilizamos la ecuación cuadrática para obtener *x*.
4. Después de obtener el valor de *x*, calculamos las concentraciones de equilibrio de todas las especies y el pH de la disolución.

En el ejemplo 15.8 proporcionamos otra muestra de este procedimiento.

HNO_2

EJEMPLO 15.8

Calcule el pH de una disolución de ácido nitroso (HNO_2) 0.036 *M*:

$$HNO_2(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + NO_2^-(ac)$$

Estrategia Recuerde que un ácido débil sólo se ioniza parcialmente en el agua. Se nos proporciona la concentración inicial de un ácido débil y se nos pide calcular el pH de la disolución en el equilibrio. Es útil realizar un diagrama para llevar el conteo de las especies pertinentes.

Especies principales en el equilibrio

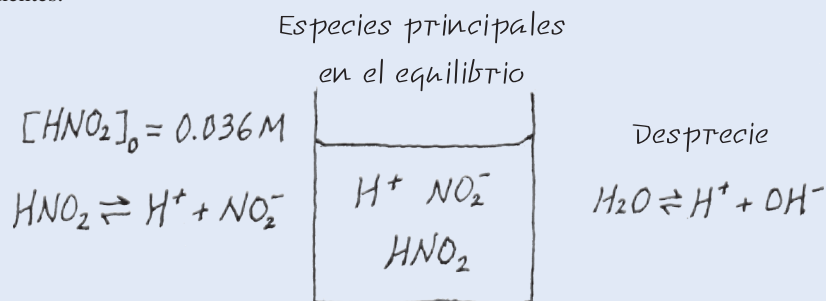
$[HNO_2]_0 = 0.036\ M$

$HNO_2 \rightleftharpoons H^+ + NO_2^-$

$H^+ \quad NO_2^-$

HNO_2

Desprecie

$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

Como en el ejemplo 15.6, despreciamos la ionización del agua, de manera que la fuente principal de iones H^+ es el ácido. La concentración de iones OH^- es muy pequeña, como se esperaría de una disolución ácida, así que está presente como una especie menor.

(*continúa*)

Solución Seguimos el procedimiento que ya se señaló.

Paso 1: Las especies que pueden afectar el pH de la disolución son HNO_2, H^+, y la base conjugada NO_2^-. Despreciamos la contribución del agua a $[H^+]$.

Paso 2: Establecemos x como la concentración en el equilibrio de los iones H^+ y NO_2^- en mol/L, y resumimos:

	$HNO_2(ac)$	$\rightleftharpoons$	$H^+(ac)$	$+$	$NO_2^-(ac)$
Inicial (M):	0.036		0.00		0.00
Cambio (M):	$-x$		$+x$		$+x$
Equilibrio (M):	$0.036 - x$		x		x

Paso 3: Con base en la tabla 15.3 escribimos

$$K_a = \frac{[H^+][NO_2^-]}{[HNO_2]}$$

$$4.5 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{0.036 - x}$$

Una vez que aplicamos la aproximación $0.036 - x \approx 0.036$, obtenemos

$$4.5 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{0.036 - x} \approx \frac{x^2}{0.036}$$

$$x^2 = 1.62 \times 10^{-5}$$

$$x = 4.0 \times 10^{-3}\ M$$

Para comprobar la aproximación

$$\frac{4.0 \times 10^{-4}\ M}{0.036\ M} \times 100\% = 11\%$$

Como esto es mayor que 5%, la aproximación que realizamos no es válida y debemos resolver la ecuación cuadrática como sigue:

$$x^2 + 4.5 \times 10^{-4}x - 1.62 \times 10^{-5} = 0$$

$$x = \frac{-4.5 \times 10^{-4} \pm \sqrt{(4.5 \times 10^{-4})^2 - 4(1)(-1.62 \times 10^{-5})}}{2(1)}$$

$$= 3.8 \times 10^{-3}\ M \quad \text{o} \quad -4.3 \times 10^{-3}\ M$$

La segunda respuesta es físicamente imposible, debido a que la concentración de los iones producidos como resultado de la ionización no puede ser negativa. Por consiguiente, la respuesta está dada por la raíz positiva, $x = 3.8 \times 10^{-3}\ M$.

Paso 4: En el equilibrio

$$[H^+] = 3.8 \times 10^{-3}\ M$$

$$\text{pH} = -\log (3.8 \times 10^{-3})$$

$$= 2.42$$

Verificación Observe que el pH calculado indica que la disolución es ácida, lo que esperaríamos de una disolución de un ácido débil. Compare el pH calculado con el de la disolución de un ácido fuerte 0.036 M como el HCl para que se percate de la diferencia entre un ácido débil y uno fuerte.

Problema similar: 15.43.

Ejercicio de práctica ¿Cuál es el pH de un ácido monoprótico 0.122 M cuya K_a es de 5.7×10^{-4}?

Una forma de determinar el valor de la K_a de un ácido consiste en medir el pH en el equilibrio de una disolución del ácido de concentración conocida. En el ejemplo 15.9 aplicamos este método.

HCOOH

EJEMPLO 15.9

El pH de una disolución de ácido fórmico (HCOOH) 0.10 *M* es de 2.39. ¿Cuál es la K_a del ácido?

Estrategia El ácido fórmico es un ácido débil. Sólo se ioniza parcialmente en el agua. Observe que la concentración del ácido fórmico se refiere a la concentración inicial, antes de haber iniciado la ionización. Por otra parte, el pH de la disolución se refiere al estado de equilibrio. Para calcular K_a, necesitamos saber las concentraciones de las tres especies: $[H^+]$, $[HCOO^-]$ y [HCOOH] en el equilibrio. Como siempre, ignoramos la ionización del agua. El siguiente diagrama resume la situación.

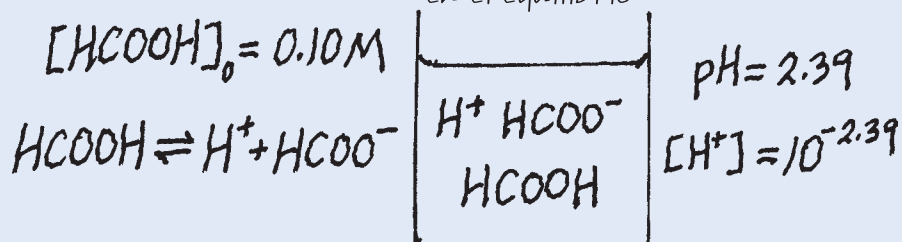
Especies principales en el equilibrio

$[HCOOH]_0 = 0.10 M$

$HCOOH \rightleftharpoons H^+ + HCOO^-$

H^+ $HCOO^-$ HCOOH

pH = 2.39

$[H^+] = 10^{-2.39}$

Solución Procedemos como sigue.

Paso 1: Las principales especies en disolución son HCOOH, H^+ y la base conjugada $HCOO^-$.

Paso 2: Primero necesitamos calcular la concentración de ion hidrógeno a partir del valor del pH

$$\text{pH} = -\log [H^+]$$
$$2.39 = -\log [H^+]$$

Si tomamos el antilogaritmo de ambos lados, obtenemos

$$[H^+] = 10^{-2.39} = 4.1 \times 10^{-3}\ M$$

A continuación resumimos los cambios:

	HCOOH(*ac*)	$\rightleftharpoons$	H^+(*ac*)	+	$HCOO^-$(*ac*)
Inicial (*M*):	0.10		0.00		0.00
Cambio (*M*):	-4.1×10^{-3}		$+4.1 \times 10^{-3}$		$+4.1 \times 10^{-3}$
Equilibrio (*M*):	$(0.10 - 4.1 \times 10^{-3})$		4.1×10^{-3}		4.1×10^{-3}

Observe que debido a que conocemos el valor del pH, y por consiguiente la concentración del ion H^+, también conocemos las concentraciones de HCOOH y $HCOO^-$ en el equilibrio.

Paso 3: La constante de ionización del ácido fórmico está dada por

$$K_a = \frac{[H^+][HCOO^-]}{[HCOOH]}$$
$$= \frac{(4.1 \times 10^{-3})(4.1 \times 10^{-3})}{(0.10 - 4.1 \times 10^{-3})}$$
$$= 1.8 \times 10^{-4}$$

(*continúa*)

Verificación El valor de K_a difiere ligeramente del que aparece en la tabla 15.3 debido al método de redondeo que utilizamos en el cálculo.

Ejercicio de práctica El pH de un ácido monoprótico débil 0.060 *M* es de 3.44. Calcule la K_a del ácido.

Problema similar: 15.45.

Porcentaje de ionización

Como hemos visto, la magnitud de K_a indica la fuerza de un ácido. Otra forma de medir la fuerza de un ácido es mediante su ***porcentaje de ionización***, que se define como

$$\text{porcentaje de ionización} = \frac{\text{concentración del ácido ionizado en el equilibrio}}{\text{concentración inicial del ácido}} \times 100\% \quad (15.11)$$

Podemos comparar las fuerzas de los ácidos en términos del porcentaje de ionización sólo si las concentraciones de los ácidos son las mismas.

Cuanto más fuerte es un ácido, mayor será su porcentaje de ionización. Para un ácido monoprótico HA, la concentración del ácido que se ioniza es igual a la concentración de iones H^+ o a la concentración de iones A^- en el equilibrio. Por tanto, podemos definir el porcentaje de ionización como

$$\text{porcentaje de ionización} = \frac{[H^+]}{[HA]_0} \times 100\%$$

donde $[H^+]$ es la concentración en el equilibrio y $[HA]_0$ es la concentración inicial.

Refiriéndonos al ejemplo 15.8, observe que el porcentaje de ionización de una disolución de HNO_2 0.036 *M* es

$$\text{porcentaje de ionización} = \frac{3.8 \times 10^{-3}\,M}{0.036\,M} \times 100\% = 11\%$$

Así, sólo una de cada 9 moléculas de HNO_2 está ionizada, lo cual concuerda con el hecho de que el HNO_2 es un ácido débil.

La proporción en la que se ioniza un ácido débil depende de su concentración inicial. Cuanto más diluida sea la disolución, mayor será el porcentaje de ionización (figura 15.4). En términos cualitativos, cuando se diluye un ácido, la concentración de "partículas" en la disolución es reducida. De acuerdo con el principio de Le Châtelier (véase sección 14.5), esta reducción en la concentración de partículas (la tensión) es contrarrestada por el desplazamiento de la reacción hacia el lado con más partículas; es decir, el equilibrio se desplaza del lado del ácido no ionizado (una partícula) al lado que contiene iones H^+ y la base conjugada (dos partículas): $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$. En consecuencia, la concentración de "partículas" aumenta en la disolución.

La dependencia del porcentaje de ionización en función de la concentración inicial se ilustra mediante el caso del HF, que analizamos en la página 672:

HF 0.50 *M*

$$\text{porcentaje de ionización} = \frac{0.019\,M}{0.50\,M} \times 100\% = 3.8\%$$

HF 0.050 *M*

$$\text{porcentaje de ionización} = \frac{5.6 \times 10^{-3}\,M}{0.050\,M} \times 100\% = 11\%$$

Como esperábamos, observamos que cuanto más diluida es una disolución de HF, mayor será el porcentaje de ionización del ácido.

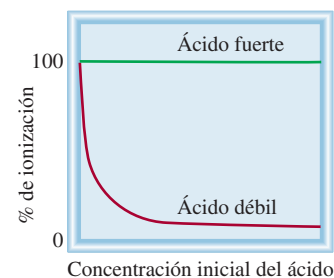
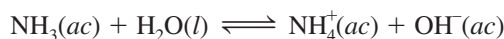



Figura 15.4 Dependencia de la concentración inicial del ácido en función del porcentaje de ionización. Observe que, a concentraciones muy bajas, todos los ácidos (fuertes y débiles) están casi completamente ionizados.

El par de electrones libres (color rojo) en el átomo de N da lugar a la basicidad del amoniaco.

15.6 Bases débiles y la constante de ionización de una base

La ionización de las bases débiles puede analizarse de la misma manera que la ionización de los ácidos débiles. Cuando el amoniaco se disuelve en agua, se lleva a cabo la reacción

$$NH_3(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac)$$

La constante de equilibrio está dada por

$$K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3][H_2O]}$$

En comparación con la concentración total de agua, en esta reacción se consumen muy pocas moléculas de ésta, por lo que $[H_2O]$ puede tratarse como una constante. Entonces, la ***constante de ionización de una base (K_b)***, que es *la constante de equilibrio para la reacción de ionización*, puede escribirse como

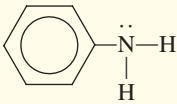
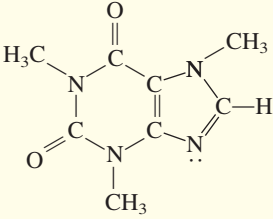
$$K_b = K[H_2O] = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$
$$= 1.8 \times 10^{-5}$$

La tabla 15.4 incluye algunas bases débiles comunes y sus constantes de ionización. Observe que la basicidad de todos esos compuestos se atribuye al par electrónico libre del átomo de nitrógeno. La capacidad del par libre para aceptar un ion H^+ convierte a estas sustancias en bases de Brønsted.

Para la solución de problemas que incluyen bases débiles seguimos el mismo procedimiento que utilizamos para los ácidos débiles. La diferencia principal es que ahora calculamos primero $[OH^-]$, en lugar de $[H^+]$. En el ejemplo 15.10 aplicamos este procedimiento.

EJEMPLO 15.10

¿Cuál es el pH de una disolución de amoniaco 0.40 *M*?

Estrategia El procedimiento aquí es similar al que utilizamos para un ácido débil (vea el ejemplo 15.8). A partir de la ionización del amoniaco, podemos observar que las especies principales en una disolución en el equilibrio son NH_3, NH_4^+ y OH^-. La concentración del ion hidrógeno es muy pequeña, como esperaríamos en una disolución básica, así que se presenta como una especie menor. Como antes, ignoramos la ionización del agua. Elaboramos un diagrama para llevar el conteo de las especies pertinentes como sigue:

Solución Procedemos de acuerdo con los siguientes pasos.

Paso 1: Las principales especies en una disolución de amoniaco son NH_3, NH_4^+ y OH^-. Ignoramos la muy pequeña contribución del OH^- debida al agua.

(*continúa*)

TABLA 15.4 Constantes de ionización de algunas bases débiles y sus ácidos conjugados a 25°C

Nombre de la base	Fórmula	Estructura	K_b*	Ácido conjugado	K_a
Etilamina	$C_2H_5NH_2$	$CH_3—CH_2—\ddot{N}—H$ (con H en N)	5.6×10^{-4}	$C_2H_5\overset{+}{N}H_3$	1.8×10^{-11}
Metilamina	CH_3NH_2	$CH_3—\ddot{N}—H$ (con H en N)	4.4×10^{-4}	$CH_3\overset{+}{N}H_3$	2.3×10^{-11}
Amoniaco	NH_3	$H—\ddot{N}—H$ (con H en N)	1.8×10^{-5}	NH_4^+	5.6×10^{-10}
Piridina	C_5H_5N	(anillo de piridina, N:)	1.7×10^{-9}	$C_5H_5\overset{+}{N}H$	5.9×10^{-6}
Anilina	$C_6H_5NH_2$	(anillo bencénico)$—\ddot{N}—H$ (con H en N)	3.8×10^{-10}	$C_6H_5\overset{+}{N}H_3$	2.6×10^{-5}
Cafeína	$C_8H_{10}N_4O_2$	(estructura de la cafeína)	5.3×10^{-14}	$C_8H_{11}\overset{+}{N}_4O_2$	0.19
Urea	$(NH_2)_2CO$	$H—\ddot{N}—C(=O)—\ddot{N}—H$ (con H en cada N)	1.5×10^{-14}	$H_2NCO\overset{+}{N}H_3$	0.67

* El átomo de nitrógeno con el par libre explica la basicidad de cada compuesto. En el caso de la urea, K_b se puede asociar con cualquier átomo de nitrógeno.

Paso 2: Asumimos que x sea la concentración en el equilibrio de los iones NH_4^+ y OH^- en mol/L, y resumimos

	$NH_3(ac)$ + $H_2O(l)$	$\rightleftharpoons$	$NH_4^+(ac)$	+	$OH^-(ac)$
Inicial (M):	0.40		0.00		0.00
Cambio (M):	$-x$		$+x$		$+x$
Equilibrio (M):	$0.40 - x$		x		x

Paso 3: En la tabla 15.4 aparece el valor de K_b:

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0.40 - x}$$

(*continúa*)

Al aplicar la aproximación $0.40 - x \approx 0.40$, obtenemos

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0.40 - x} \approx \frac{x^2}{0.40}$$
$$x^2 = 7.2 \times 10^{-6}$$
$$x = 2.7 \times 10^{-3}\ M$$

Para probar la aproximación, escribimos

La regla del 5% (página 673) también se aplica a las bases.

$$\frac{2.7 \times 10^{-3}\ M}{0.40\ M} \times 100\% = 0.68\%$$

Por tanto, la aproximación es válida.

Paso 4: Al equilibrio, $[OH^-] = 2.7 \times 10^{-3}\ M$. Así,

$$\text{pOH} = -\log\ (2.7 \times 10^{-3})$$
$$= 2.57$$
$$\text{pH} = 14.00 - 2.57$$
$$= 11.43$$

Verificación Observe que el pH calculado es básico, lo que esperaríamos de una disolución de una base débil. Compare el pH calculado con el de una disolución de una base fuerte 0.40 *M*, como KOH, para que se percate de la diferencia entre una base fuerte y una débil.

Problema similar: 15.53.

Ejercicio de práctica Calcule el pH de una disolución de metilamina 0.26 *M* (vea la tabla 15.4).

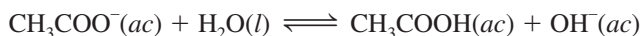
15.7 Relación entre las constantes de ionización de los ácidos y sus bases conjugadas

Se puede encontrar una relación importante entre la constante de ionización de un ácido y la constante de ionización de su base conjugada, con el ácido acético como ejemplo:

$$CH_3COOH(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + CH_3COO^-(ac)$$

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

La base conjugada, CH_3COO^-, suministrada por una disolución de acetato de sodio (CH_3COONa), reacciona con el agua de acuerdo con la ecuación

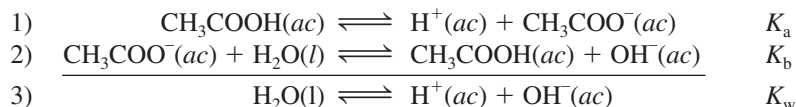
$$CH_3COO^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COOH(ac) + OH^-(ac)$$

y la constante de ionización de la base la escribimos como

$$K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

El producto de estas dos constantes de ionización está dado por

$$K_aK_b = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \times \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$
$$= [H^+][OH^-]$$
$$= K_w$$

Tal vez este resultado parezca extraño a primera vista, pero al adicionar las dos ecuaciones observamos que la suma corresponde a la autoionización del agua.

$$
\begin{array}{llll}
1) & CH_3COOH(ac) \rightleftharpoons & H^+(ac) + CH_3COO^-(ac) & K_a \\
2) & CH_3COO^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons & CH_3COOH(ac) + OH^-(ac) & K_b \\
\hline
3) & H_2O(l) \rightleftharpoons & H^+(ac) + OH^-(ac) & K_w
\end{array}
$$

Este ejemplo ilustra una de las reglas de los equilibrios químicos: cuando dos reacciones se suman para originar una tercera reacción, la constante de equilibrio de la tercera reacción es el producto de las constantes de equilibrio de las dos reacciones que se han adicionado (vea la sección 14.2). Así, para cualquier par conjugado ácido-base siempre se cumple que

$$K_aK_b = K_w \quad (15.12)$$

Al expresar la ecuación (15.12) como

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} \qquad K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

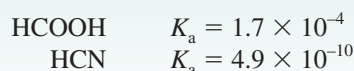
llegamos a una conclusión importante: cuanto más fuerte es un ácido (mayor K_a), su base conjugada será más débil (menor K_b), y viceversa (vea las tablas 15.3 y 15.4).

Podemos utilizar la ecuación (15.12) para calcular la K_b de la base conjugada (CH_3COO^-) del CH_3COOH como sigue. Tomamos el valor de K_a del CH_3COOH de la tabla 15.3 y escribimos

$$
\begin{aligned}
K_b &= \frac{K_w}{K_a} \\
&= \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} \\
&= 5.6 \times 10^{-10}
\end{aligned}
$$

Revisión de conceptos

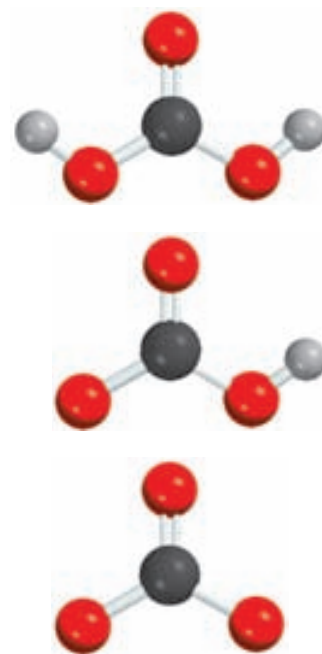
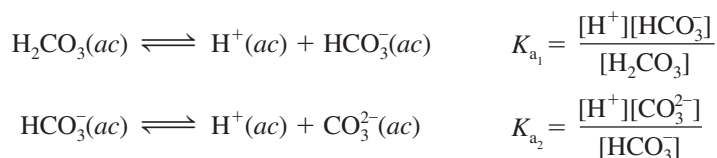
Considere los siguientes dos ácidos y sus constantes de ionización:

$$
\begin{array}{ll}
HCOOH & K_a = 1.7 \times 10^{-4} \\
HCN & K_a = 4.9 \times 10^{-10}
\end{array}
$$

Cuál base conjugada es más fuerte? ($HCOO^-$ o CN^-)

15.8 Ácidos dipróticos y polipróticos

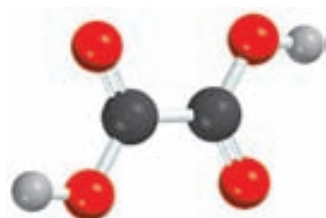
El tratamiento de los ácidos dipróticos y polipróticos es más complicado que el de los ácidos monopróticos porque dichas sustancias pueden ceder más de un ion hidrógeno por molécula. Estos ácidos se ionizan por etapas, es decir, pierden un protón cada vez. Se puede escribir una expresión de la constante de ionización para cada etapa de ionización. Como consecuencia, a menudo deben utilizarse dos o más expresiones de la constante de equilibrio para calcular las concentraciones de las especies en la disolución del ácido. Por ejemplo, para el ácido carbónico, H_2CO_3, escribimos

$$H_2CO_3(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + HCO_3^-(ac) \qquad K_{a_1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

$$HCO_3^-(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + CO_3^{2-}(ac) \qquad K_{a_2} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

De arriba abajo: H_2CO_3, HCO_3^- y CO_3^{2-}.

Observe que la base conjugada de la primera etapa de ionización se convierte en el ácido de la segunda etapa de ionización.

En la tabla 15.5 de la página 683 se señalan las constantes de ionización de algunos ácidos dipróticos y de un ácido poliprótico. Para un ácido en particular, la primera constante de ionización es mucho mayor que la segunda, y así sucesivamente. Esta tendencia resulta lógica ya que es más sencillo remover un ion H^+ de una molécula neutra que otro ion H^+ de un ion cargado negativamente derivado de la misma molécula.

En el ejemplo 15.11 calculamos las concentraciones de equilibrio de todas las especies de un ácido diprótico en disolución acuosa.

$H_2C_2O_4$

EJEMPLO 15.11

El ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) es una sustancia venenosa que se utiliza principalmente como agente blanqueador y limpiador (por ejemplo, para eliminar el sarro de los baños). Calcule las concentraciones de todas las especies presentes en el equilibrio de una disolución 0.10 *M*.

Estrategia La determinación de las concentraciones en el equilibrio de las especies de un ácido diprótico en una disolución acuosa es más complicada que para un ácido monoprótico. Como en el ejemplo 15.8, seguimos el mismo procedimiento utilizado para un ácido monoprótico en cada etapa. Observe que la base conjugada de la primera etapa de ionización se convierte en el ácido para la segunda etapa de ionización.

Solución Procedemos de acuerdo con los siguientes pasos.

Paso 1: Las principales especies en la disolución en esta etapa son el ácido no ionizado, los iones H^+, y la base conjugada, $HC_2O_4^-$.

Paso 2: Establecemos que x sea la concentración en el equilibrio de los iones H^+ y $HC_2O_4^-$ en mol/L, y resumimos

	$H_2C_2O_4(ac)$	$\rightleftharpoons$	$H^+(ac)$	+	$HC_2O_4^-(ac)$
Inicial (*M*):	0.10		0.00		0.00
Cambio (*M*):	$-x$		$+x$		$+x$
Equilibrio (*M*):	$0.10 - x$		x		x

Paso 3: La tabla 15.5 nos da

$$K_a = \frac{[H^+][HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]}$$

$$6.5 \times 10^{-2} = \frac{x^2}{0.10 - x}$$

Una vez que aplicamos la aproximación $0.10 - x \approx 0.10$, obtenemos

$$6.5 \times 10^{-2} = \frac{x^2}{0.10 - x} \approx \frac{x^2}{0.10}$$

$$x^2 = 6.5 \times 10^{-3}$$

$$x = 8.1 \times 10^{-2}\ M$$

Para comprobar la aproximación

$$\frac{8.1 \times 10^{-2}\ M}{0.10\ M} \times 100\% = 81\%$$

(*continúa*)

TABLA 15.5 **Constantes de ionización de algunos ácidos dipróticos y un ácido poliprótico y sus bases conjugadas a 25°C**

Nombre del ácido	Fórmula	Estructura	K_a	Base conjugada	K_b
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	H—O—S(=O)(=O)—O—H	Muy grande	HSO_4^-	Muy pequeño
Ion hidrogenosulfato	HSO_4^-	H—O—S(=O)(=O)—O$^-$	1.3×10^{-2}	SO_4^{2-}	7.7×10^{-13}
Ácido oxálico	$H_2C_2O_4$	H—O—C(=O)—C(=O)—O—H	6.5×10^{-2}	$HC_2O_4^-$	1.5×10^{-13}
Ion hidrogenooxalato	$HC_2O_4^-$	H—O—C(=O)—C(=O)—O$^-$	6.1×10^{-5}	$C_2O_4^{2-}$	1.6×10^{-10}
Ácido sulfuroso*	H_2SO_3	H—O—S(=O)—O—H	1.3×10^{-2}	HSO_3^-	7.7×10^{-13}
Ion hidrogenosulfito	HSO_3^-	H—O—S(=O)—O$^-$	6.3×10^{-8}	SO_3^{2-}	1.6×10^{-7}
Ácido carbónico	H_2CO_3	H—O—C(=O)—O—H	4.2×10^{-7}	HCO_3^-	2.4×10^{-8}
Ion hidrogenocarbonato	HCO_3^-	H—O—C(=O)—O$^-$	4.8×10^{-11}	CO_3^{2-}	2.1×10^{-4}
Ácido sulfhídrico	H_2S	H—S—H	9.5×10^{-8}	HS^-	1.1×10^{-7}
Ion hidrogenosulfuro**	HS^-	H—S$^-$	1×10^{-19}	S^{2-}	1×10^{5}
Ácido fosfórico	H_3PO_4	H—O—P(=O)(—O—H)—O—H	7.5×10^{-3}	$H_2PO_4^-$	1.3×10^{-12}
Ion dihidrogenofosfato	$H_2PO_4^-$	H—O—P(=O)(—O—H)—O$^-$	6.2×10^{-8}	HPO_4^{2-}	1.6×10^{-7}
Ion hidrogenofosfato	HPO_4^{2-}	H—O—P(=O)(—O$^-$)—O$^-$	4.8×10^{-13}	PO_4^{3-}	2.1×10^{-2}

* El H_2SO_3 nunca ha sido aislado y existe sólo en una concentración mínima en una disolución acuosa de SO_2. El valor de K_a aquí se refiere al proceso $SO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(ac) + HSO_3^-(ac)$

** La constante de ionización del HS^- es muy baja y difícil de medir. El valor presentado aquí sólo es una estimación.

Es evidente que la aproximación no es válida. Por tanto debemos resolver la ecuación cuadrática

$$x^2 + 6.5 \times 10^{-2}x - 6.5 \times 10^{-3} = 0$$

El resultado es $x = 0.054\ M$.

Paso 4: Cuando se alcanza el equilibrio de la primera etapa de ionización, las concentraciones son

$$[H^+] = 0.054\ M$$
$$[HC_2O_4^-] = 0.054\ M$$
$$[H_2C_2O_4] = (0.10 - 0.054)\ M = 0.046\ M$$

A continuación consideramos la segunda etapa de ionización.

Paso 1: En esta etapa, las principales especies son $HC_2O_4^-$, que actúa como el ácido en la segunda etapa de ionización, H^+, y la base conjugada $C_2O_4^{2-}$.

Paso 2: Establecemos que *y* sea la concentración en el equilibrio de los iones H^+ y $C_2O_4^{2-}$ en mol/L, y resumimos:

	$HC_2O_4^-(ac)$	$\rightleftharpoons$	$H^+(ac)$	+	$C_2O_4^{2-}(ac)$
Inicial (M):	0.054		0.054		0.00
Cambio (M):	$-y$		$+y$		$+y$
Equilibrio (M):	$0.054 - y$		$0.054 + y$		y

Paso 3: A partir de la tabla 15.5 tenemos que

$$K_a = \frac{[H^+][C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^-]}$$

$$6.1 \times 10^{-5} = \frac{(0.054 + y)(y)}{(0.054 - y)}$$

Al aplicar la aproximación $0.054 + y \approx 0.054$ y $0.054 - y \approx 0.054$, obtenemos

$$\frac{(0.054)(y)}{(0.054)} = y = 6.1 \times 10^{-5}\ M$$

y comprobamos la aproximación

$$\frac{6.1 \times 10^{-5}\ M}{0.054\ M} \times 100\% = 0.11\%$$

La aproximación es válida.

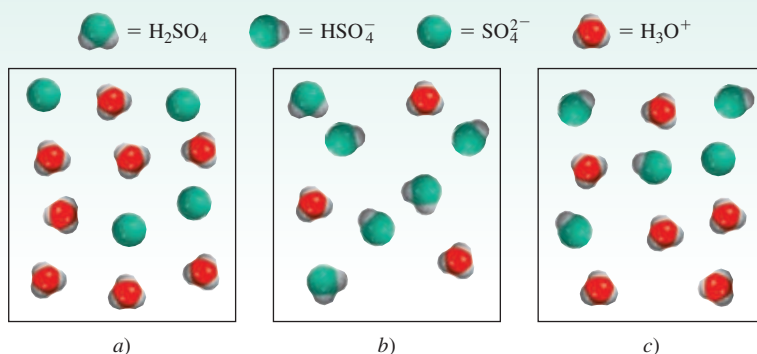
Paso 4: En el equilibrio:

$$[H_2C_2O_4] = 0.046\ M$$
$$[HC_2O_4^-] = (0.054 - 6.1 \times 10^{-5})\ M = 0.054\ M$$
$$[H^+] = (0.054 + 6.1 \times 10^{-5})\ M = 0.054\ M$$
$$[C_2O_4^{2-}] = 6.1 \times 10^{-5}\ M$$
$$[OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}/0.054 = 1.9 \times 10^{-13}\ M$$

Problema similar: 15.64.

Ejercicio de práctica Calcule las concentraciones de los iones $H_2C_2O_4$, $HC_2O_4^-$, $C_2O_4^{2-}$ y H^+ en una disolución de ácido oxálico 0.20 M.

Revisión de conceptos

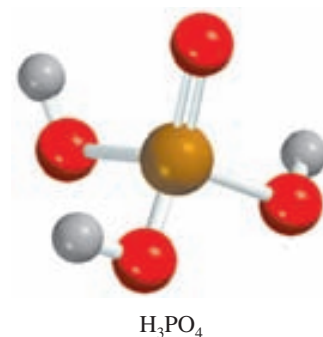
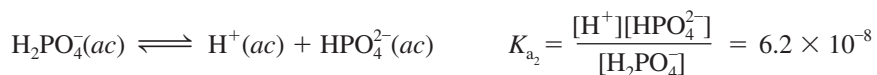
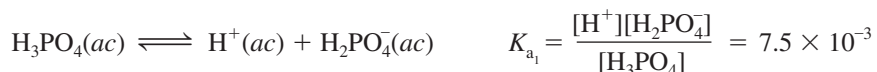
¿Cuál de los diagramas siguientes representa una disolución de ácido sulfúrico? Para fines de claridad, se omitieron las moléculas de agua.

En el ejemplo 15.11 se muestra que para los ácidos dipróticos, si $K_{a_1} \gg K_{a_2}$, entonces la concentración de iones H^+ sólo provendrá de la primera etapa de ionización. Además, la concentración de la base conjugada para la segunda etapa de ionización es *numéricamente* igual a K_{a_2}.

El ácido fosfórico (H_3PO_4) es un ácido poliprótico con tres átomos de hidrógeno ionizables:

$$H_3PO_4(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + H_2PO_4^-(ac) \qquad K_{a_1} = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7.5 \times 10^{-3}$$

$$H_2PO_4^-(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + HPO_4^{2-}(ac) \qquad K_{a_2} = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6.2 \times 10^{-8}$$

$$HPO_4^{2-}(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + PO_4^{3-}(ac) \qquad K_{a_3} = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4.8 \times 10^{-13}$$

H_3PO_4

Vemos que el ácido fosfórico es un ácido poliprótico débil y que sus constantes de ionización disminuyen marcadamente para la segunda y tercera etapas. Por tanto, podemos predecir que en una disolución de ácido fosfórico la concentración de ácido no ionizado es la más grande y que las únicas otras especies presentes también en concentraciones significativas son los iones H^+ y $H_2PO_4^-$.

15.9 Estructura molecular y fuerza de los ácidos

La fuerza de un ácido depende de algunos factores, como las propiedades del disolvente, la temperatura y, por supuesto, la estructura molecular del ácido. Cuando comparamos la fuerza entre dos ácidos, podemos eliminar algunas variables considerando sus propiedades en el mismo disolvente, a la misma temperatura y concentración. Entonces, nuestra atención se enfoca en la estructura de los ácidos.

Consideremos cierto ácido HX. La fuerza del ácido se mide por su tendencia a ionizarse:

$$HX \longrightarrow H^+ + X^-$$

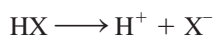



TABLA 15.6 Entalpías de enlace para halogenuros de hidrógeno y fuerzas ácidas para ácidos halogenhídricos

Enlace	Entalpía de enlace (kJ/mol)	Fuerza del ácido
H—F	568.2	débil
H—Cl	431.9	fuerte
H—Br	366.1	fuerte
H—I	298.3	fuerte

Hay dos factores que determinan el grado de ionización del ácido. Uno es la fuerza del enlace H—X; cuanto más fuerte sea el enlace, será más difícil que la molécula de HX se rompa y, por tanto, el ácido será más *débil*. El otro factor es la polaridad del enlace H—X. La diferencia de electronegatividades entre H y X tiene como resultado un enlace polar del tipo

$$\overset{\delta+}{\text{H}}—\overset{\delta-}{\text{X}}$$

Si el enlace es muy polar, es decir, si hay una acumulación grande de las cargas positiva y negativa en los átomos de H y de X, respectivamente, HX tenderá a romperse para formar iones H^+ y X^-. Por tanto, una gran polaridad es característica de un ácido *fuerte*. A continuación consideramos algunos ejemplos en los que tanto la fuerza del enlace como la polaridad del mismo desempeñan un papel importante en la determinación de la fuerza del ácido.

Ácidos halogenhídricos

Los halógenos forman una serie de ácidos binarios denominados ácidos halogenhídricos (HF, HCl, HBr y HI). De esta serie, ¿qué factor (fuerza del enlace o polaridad del enlace) es el predominante para determinar la fuerza de los ácidos binarios? Considere en primer lugar la fuerza del enlace H—X en cada uno de estos ácidos. En la tabla 15.6 se muestra que HF tiene la entalpía de enlace más alta de los cuatro halogenuros de hidrógeno y que HI tiene la entalpía de enlace más baja. Se requieren 568.2 kJ/mol para romper el enlace H—F y sólo 298.3 kJ/mol para romper el enlace H—I. Con base en la entalpía de enlace, HI debe ser el ácido más fuerte debido a que su enlace es el más fácil de romper y de formar iones H^+ y I^-. En segundo lugar, considere la polaridad del enlace H—X. En esta serie de ácidos, la polaridad del enlace disminuye desde HF hacia HI porque F es el más electronegativo de los halógenos (vea la figura 9.5). Con base en la polaridad de enlace, HF debe ser el ácido más fuerte debido a la mayor acumulación de cargas positivas y negativas en los átomos de H y F. Por tanto, tenemos dos factores en competencia a considerar para determinar la fuerza de los ácidos binarios. El hecho de que HI sea un ácido fuerte y que HF sea un ácido débil indica que la entalpía de enlace es el factor predominante en la determinación de la fuerza del ácido en los ácidos binarios. En esta serie de ácidos binarios, cuanto más débil sea el enlace, más fuerte será el ácido, de manera que la fuerza de los ácidos se incrementa como sigue:

La fuerza de los ácidos halogenhídricos incrementa de HF a HI.

$$\text{HF} \ll \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$$

Oxiácidos

Para un repaso de la nomenclatura de los ácidos inorgánicos, vea la sección 2.8 (p. 66).

Ahora consideremos los oxiácidos. Éstos, como estudiamos en el capítulo 2, contienen hidrógeno, oxígeno y algún otro elemento Z, que ocupa una posición central. En la figura 15.5 se ilustran las estructuras de Lewis de algunos oxiácidos comunes. Como podemos ver, estos

Ácido carbónico

Ácido nitroso

Ácido nítrico

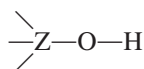
Ácido fosforoso

Ácido fosfórico

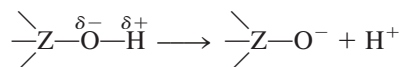
Ácido sulfúrico

Figura 15.5 Estructuras de Lewis de algunos oxiácidos comunes. Por simplicidad, las cargas formales se han omitido.

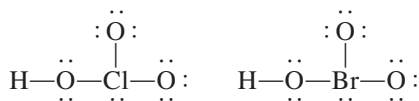
ácidos se caracterizan por la presencia de uno o más enlaces O—H. El átomo central Z a su vez también puede estar ligado a otros grupos:

$$—Z—O—H$$

Si Z es un elemento electronegativo o está en un estado de oxidación alto, atraerá los electrones, haciendo que el enlace Z—O sea más covalente y el enlace O—H sea más polar. Como consecuencia, aumenta la tendencia a donar el hidrógeno como ion H^+:

A medida que el número de oxidación de un átomo crece, aumenta su capacidad para atraer los electrones en un enlace.

$$—Z—\overset{\delta-}{O}—\overset{\delta+}{H} \longrightarrow —Z—O^- + H^+$$

Al comparar la fuerza de los oxiácidos, conviene dividirlos en dos grupos.

1. *Oxiácidos que tienen diferentes átomos centrales que pertenecen al mismo grupo de la tabla periódica y que tienen el mismo número de oxidación.* Dentro de este grupo, aumenta la fuerza de los ácidos a medida que se incrementa la electronegatividad del átomo central, como ejemplifican $HClO_3$ y $HBrO_3$:

$$H—O—Cl(—O)—O \qquad H—O—Br(—O)—O$$

Cl y Br tienen el mismo número de oxidación, +5. Sin embargo, como Cl es más electronegativo que Br, atrae el par electrónico que comparte con el oxígeno (en el grupo Cl—O—H) en mayor medida que el Br. En consecuencia, el enlace O—H es más polar en el ácido clórico que en el ácido brómico y se ioniza más fácilmente. Así, la fuerza relativa de los ácidos es

$$HClO_3 > HBrO_3$$

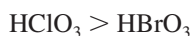
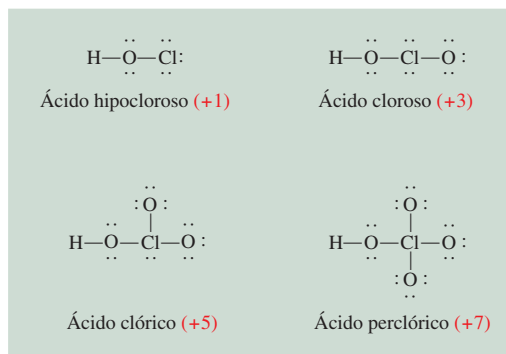
La fuerza de los oxiácidos que contienen halógeno y que tienen el mismo número de átomos de O se incrementa de manera ascendente.

2. *Oxiácidos que tienen el mismo átomo central pero diferente número de grupos unidos a él.* Dentro de este grupo, la fuerza del ácido se incrementa a medida que aumenta el número de oxidación del átomo central. Considere los oxiácidos del cloro que se incluyen en la figura 15.6. En esta serie, la capacidad del cloro para atraer electrones del grupo OH (haciendo más polar el enlace O—H) aumenta con el número de átomos de O

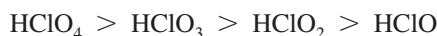
Figura 15.6 Estructuras de Lewis de los oxiácidos del cloro. El número de oxidación del átomo de Cl se muestra entre paréntesis. Por simplicidad, las cargas formales se han omitido. Observe que aunque el ácido hipocloroso se escribe como HClO, el átomo de H está enlazado al átomo de O.

H—O—Cl:
Ácido hipocloroso (+1)

H—O—Cl—O:
Ácido cloroso (+3)

H—O—Cl(—O)—O:
Ácido clórico (+5)

H—O—Cl(—O)(—O)—O:
Ácido perclórico (+7)

electronegativos unidos al Cl. Así, el $HClO_4$ es el ácido más fuerte porque tiene el mayor número de átomos de O unidos al Cl, y la fuerza de los ácidos disminuye como sigue:

$$HClO_4 > HClO_3 > HClO_2 > HClO$$

En el ejemplo 15.12 comparamos la fuerza de los ácidos a partir de sus estructuras moleculares.

EJEMPLO 15.12

Prediga las fuerzas relativas de los oxiácidos en cada uno de los siguientes grupos *a*) HClO, HBrO y HIO; *b*) HNO_3 y HNO_2.

Estrategia Examine la estructura molecular. En *a*) los dos ácidos tienen estructura similar pero diferente átomo central (Cl, Br y I). ¿Cuál átomo central es el más electronegativo? En *b*) los ácidos tienen el mismo átomo central (N) pero difieren en el número de átomos de O. ¿Cuál es el número de oxidación del N en cada uno de estos dos ácidos?

Solución *a*) Todos estos ácidos tienen la misma estructura, y todos los halógenos tienen el mismo número de oxidación (+1). Como la electronegatividad disminuye de Cl a I, el átomo de Cl atrae en mayor medida al par de electrones que comparte con el átomo de O. En consecuencia, el enlace O—H es el más polar en HClO y el menos polar en HIO. Por tanto, la fortaleza del ácido disminuye de la siguiente manera:

$$HClO > HBrO > HIO$$

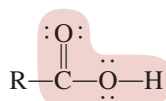
b) Las estructuras de HNO_3 y HNO_2 se muestran en la figura 15.5. Como el número de oxidación de N es +5 en HNO_3 y +3 en HNO_2, el HNO_3 es un ácido más fuerte que el HNO_2.

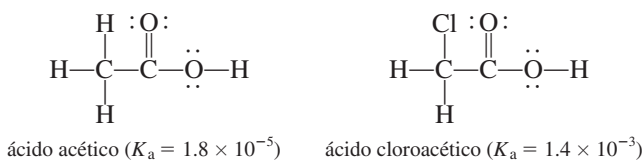
Problema similar: 15.68.

Ejercicio de práctica ¿Cuál de los siguientes ácidos es más débil: $HClO_2$ o $HClO_3$?

Ácidos carboxílicos

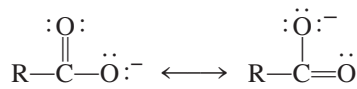
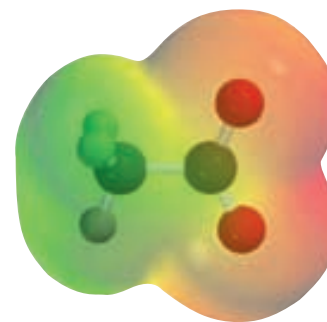
Hasta aquí el análisis se ha centrado en los ácidos inorgánicos. Sin embargo, los ácidos carboxílicos son un grupo de ácidos orgánicos que también son dignos de analizarse. Podemos representar las estructuras de Lewis de estos ácidos de la siguiente manera:

:O:
‖
R—C—O—H

donde R es parte de la molécula del ácido y la porción sombreada representa el grupo *carboxilo*, —COOH. La fuerza de estos ácidos depende de la naturaleza del grupo R. Considere, por ejemplo, el ácido acético y el ácido cloroacético:

ácido acético ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$) ácido cloroacético ($K_a = 1.4 \times 10^{-3}$)

La presencia del átomo electronegativo Cl en el ácido cloroacético desplaza la densidad electrónica hacia el grupo R, lo que hace al enlace O—H más polar. En consecuencia, este ácido tiene mayor tendencia a ionizarse:

$$CH_2ClCOOH(ac) \rightleftharpoons CH_2ClCOO^-(ac) + H^+(ac)$$

La base conjugada del ácido carboxílico, denominada anión carboxilato ($RCOO^-$), presenta resonancia:

$$R{-}C({=}O){-}O^- \longleftrightarrow R{-}C(O^-){=}O$$

En el lenguaje de la teoría de orbitales moleculares, se atribuye la estabilidad del anión a su capacidad de dispersar o deslocalizar la densidad electrónica sobre varios átomos. Cuanto mayor sea el alcance de la deslocalización electrónica, más estable será el anión y mayor será la tendencia del ácido a experimentar ionización. Así, el ácido benzoico (C_6H_5COOH, $K_a = 6.5 \times 10^{-5}$) es un ácido más fuerte que el ácido acético debido a que el anillo de benceno (vea la página 449) facilita la deslocalización de los electrones; por ello, el anión benzoato ($C_6H_5COO^-$) es más estable que el anión acetato (CH_3COO^-).

Mapa del potencial electrostático del ion acetato. La densidad electrónica está distribuida de manera uniforme entre los dos átomos de O.

15.10 Propiedades ácido-base de las sales

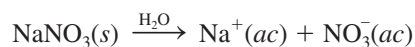
Como se definió en la sección 4.3, una sal es un compuesto iónico formado a partir de la reacción entre un ácido y una base. Las sales son electrólitos fuertes que se disocian por completo para formar iones en agua. El término ***hidrólisis de una sal*** describe *la reacción de un anión o un catión de una sal, o de ambos, con el agua*. Por lo general, la hidrólisis de una sal afecta el pH de una disolución.

La palabra "hidrólisis" se deriva de las palabras griegas *hydro*, que significa "agua", y *lysis*, que significa "separar o romper".

Sales que producen disoluciones neutras

En realidad, todos los iones positivos producen disoluciones ácidas en agua.

En general se cumple el hecho de que las sales que contienen un ion de un metal alcalino o de un metal alcalinotérreo (excepto Be^{2+}) y la base conjugada de un ácido fuerte (por ejemplo, Cl^-, Br^- y NO_3^-) no se hidrolizan en una medida apreciable y sus disoluciones se consideran neutras. Por ejemplo, cuando se disuelve en agua el $NaNO_3$, una sal formada por la reacción entre el NaOH y el HNO_3, se disocia por completo como sigue:

$$NaNO_3(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(ac) + NO_3^-(ac)$$

El ion Na^+ hidratado no dona ni acepta iones H^+. El ion NO_3^- es la base conjugada del ácido fuerte HNO_3 y no tiene afinidad por los iones H^+. Como consecuencia, una disolución que contenga iones Na^+ y NO_3^- es neutra, con un pH cercano a 7.

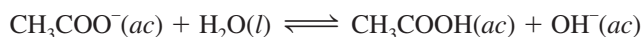
Sales que producen disoluciones básicas

La disolución de una sal derivada de una base fuerte y un ácido débil es básica. Por ejemplo, la disociación del acetato de sodio (CH_3COONa) en agua está dada por

$$CH_3COONa(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(ac) + CH_3COO^-(ac)$$

El mecanismo por el cual los iones metálicos producen disoluciones ácidas se analiza en la página 692.

El ion Na^+ hidratado no tiene propiedades ácidas ni básicas. Sin embargo, el ion acetato CH_3COO^- es la base conjugada del ácido débil CH_3COOH y, por tanto, tiene afinidad por los iones H^+. La reacción de hidrólisis está dada por

$$CH_3COO^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COOH(ac) + OH^-(ac)$$

Debido a que esta reacción produce iones OH^-, la disolución de acetato de sodio debe ser básica. La constante de equilibrio para esta reacción de hidrólisis es la constante de ionización de una base del CH_3COO^-, por lo que escribimos (vea la página 681)

$$K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = 5.6 \times 10^{-10}$$

Debido a que cada ion CH_3COO^- que se hidroliza produce un ion OH^-, la concentración de OH^- en el equilibrio es la misma que la concentración de CH_3COO^- hidrolizado. El *porcentaje de hidrólisis* se define como

$$\% \text{ de hidrólisis} = \frac{[CH_3COO^-]_{\text{hidrolizado}}}{[CH_3COO^-]_{\text{inicial}}} \times 100\%$$

$$= \frac{[OH^-]_{\text{equilibrio}}}{[CH_3COO^-]_{\text{inicial}}} \times 100\%$$

En el ejemplo 15.13 realizamos un cálculo basado en la hidrólisis del CH_3COONa. Para resolver problemas de hidrólisis de sales seguimos el mismo procedimiento que utilizamos con los ácidos y bases débiles.

EJEMPLO 15.13

Calcule el pH de una disolución de acetato de sodio (CH_3COONa) 0.15 *M*. ¿Cuál es el porcentaje de hidrólisis?

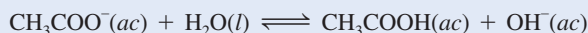
Estrategia ¿Qué es una sal? En disolución, el CH_3COONa se disocia completamente en iones Na^+ y CH_3COO^-. El ion Na^+, como vimos antes, no reacciona con el agua y no tiene efecto sobre el pH de la disolución. El ion CH_3COO^- es la base conjugada del ácido débil CH_3COOH. Por tanto, esperamos que reaccione en cierto grado con agua para producir CH_3COOH y OH^-, en consecuencia la disolución será básica.

Solución

Paso 1: Debido a que iniciamos con una disolución de acetato de sodio 0.15 *M*, las concentraciones de los iones también son iguales a 0.15 *M* después de la disociación:

	$CH_3COONa(ac)$	$\longrightarrow$	$Na^+(ac)$	+	$CH_3COO^-(ac)$
Inicial (*M*):	0.15		0		0
Cambio (*M*):	−0.15		+0.15		+0.15
Final (*M*):	0		0.15		0.15

De estos iones, sólo el ion acetato reaccionará con agua

$$CH_3COO^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COOH(ac) + OH^-(ac)$$

En equilibrio, las especies principales en disolución son CH_3COOH, CH_3COO^- y OH^-. La concentración del ion H^+ es muy pequeña, como esperaríamos de una disolución básica, así que se trata como una especie menor. La ionización del agua se ignora.

(*continúa*)

Paso 2: Si tomamos x como la concentración de equilibrio de los iones OH^- y del CH_3COOH en mol/L, resumimos:

	$CH_3COO^-(ac)$ + $H_2O(l)$ $\rightleftharpoons$	$CH_3COOH(ac)$ +	$OH^-(ac)$
Inicial (M):	0.15	0.00	0.00
Cambio (M):	$-x$	$+x$	$+x$
Equilibrio (M):	$0.15 - x$	x	x

Paso 3: Con base en el análisis anterior y en la tabla 15.3, escribimos la constante de equilibrio de la hidrólisis, o la constante de ionización de la base, como

$$K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

$$5.6 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0.15 - x}$$

Dado que el valor de K_b es muy pequeño y la concentración inicial de la base es grande, podemos aplicar la aproximación $0.15 - x \approx 0.15$:

$$5.6 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0.15 - x} \approx \frac{x^2}{0.15}$$

$$x = 9.2 \times 10^{-6}\ M$$

Paso 4: En el equilibrio:

$$[OH^-] = 9.2 \times 10^{-6}\ M$$

$$pOH = -\log (9.2 \times 10^{-6})$$

$$= 5.04$$

$$pH = 14.00 - 5.04$$

$$= 8.96$$

Por tanto, la disolución es básica, como esperábamos. El porcentaje de hidrólisis está dado por

$$\%\ \text{de hidrólisis} = \frac{9.2 \times 10^{-6}\ M}{0.15\ M} \times 100\%$$

$$= 0.0061\%$$

Verificación El resultado muestra que sólo una muy pequeña cantidad del anión experimenta la hidrólisis. Observe que el cálculo del porcentaje de hidrólisis tiene la misma forma que la comprobación de la aproximación, que es válida en este caso.

Problema similar: 15.79.

Ejercicio de práctica Calcule el pH de una disolución de formato de sodio (HCOONa) 0.24 M.

Sales que producen disoluciones ácidas

Cuando se disuelve en agua una sal derivada de un ácido fuerte, como HCl, y una base débil, como NH_3, la disolución resulta ácida. Por ejemplo, considere el proceso

$$NH_4Cl(s) \xrightarrow{H_2O} NH_4^+(ac) + Cl^-(ac)$$

El ion Cl^-, por ser la base conjugada de un ácido fuerte, no tiene afinidad por el H^+ y no muestra tendencia a hidrolizarse. El ion amonio, NH_4^+, es el ácido conjugado débil de la base débil NH_3 y se ioniza como sigue:

$$NH_4^+(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(ac) + H_3O^+(ac)$$

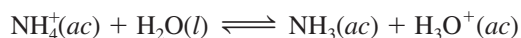
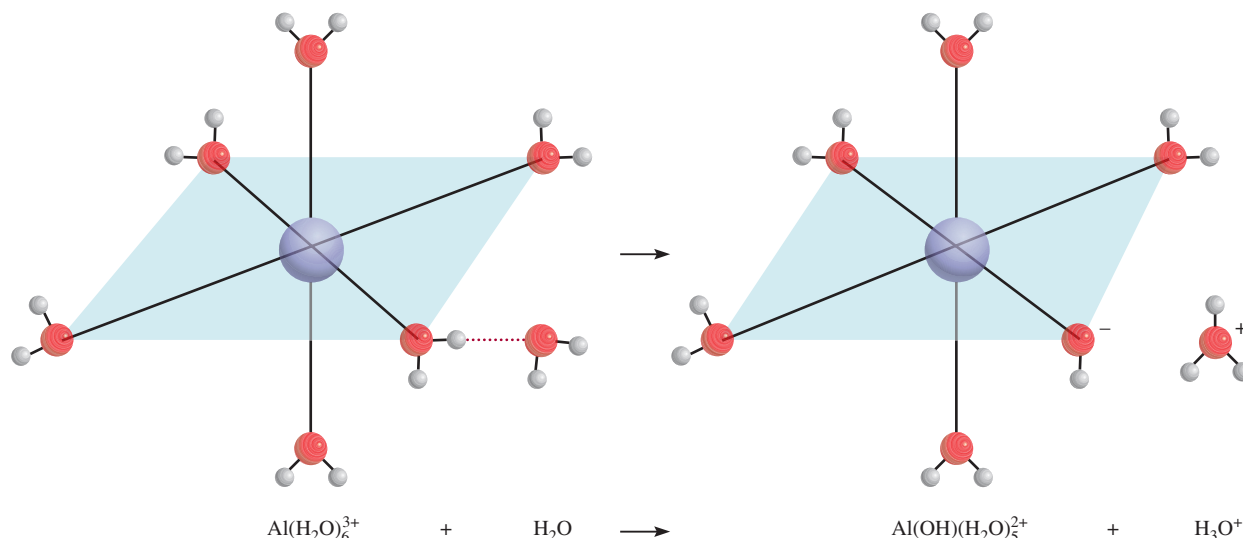



Figura 15.7 Las seis moléculas de H_2O que rodean de manera octaédrica al ion Al^{3+}. La atracción que el pequeño ion Al^{3+} ejerce sobre los pares libres en los átomos de oxígeno es tan grande que se debilitan los enlaces O—H en una molécula de H_2O adherida al catión metálico, lo que permite la pérdida de un protón (H^+) a expensas de una molécula de H_2O que se aproxima. Esta hidrólisis del catión metálico vuelve ácida a la disolución.

o simplemente

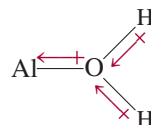
$$NH_4^+(ac) \rightleftharpoons NH_3(ac) + H^+(ac)$$

Observe que esta reacción también representa la hidrólisis del ion NH_4^+. Debido a que se producen iones H^+, el pH de la disolución disminuye. La constante de equilibrio (o constante de ionización) para este proceso está dada por

Por coincidencia, el valor numérico de K_a en NH_4^+ es el mismo que el de K_b en CH_3COO^-.

$$K_a = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$

y podemos calcular el pH de una disolución de cloruro de amonio siguiendo el mismo procedimiento utilizado en el ejemplo 15.13.

En principio, *todos* los iones metálicos reaccionan con el agua para producir una disolución ácida. Sin embargo, debido a que la proporción de hidrólisis es mayor para los cationes metálicos pequeños y con carga elevada, como Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Bi^{3+} y Be^{2+}, por lo general despreciamos la interacción con el agua de los iones de los metales alcalinos y de la mayoría de los metales alcalinotérreos, ya que es relativamente pequeña. Cuando se disuelve en agua el cloruro de aluminio ($AlCl_3$), los iones Al^{3+} toman la forma hidratada $Al(H_2O)_6^{3+}$ (figura 15.7). Considere un enlace entre el ion metálico y un átomo de oxígeno de una de las seis moléculas de agua en el $Al(H_2O)_6^{3+}$:

El ion Al^{3+} cargado positivamente atrae la densidad electrónica hacia él, aumentando la polaridad de los enlaces O—H. Como consecuencia, los átomos de H tienen mayor tendencia a ionizarse que los de las moléculas de agua que no están implicadas en la hidratación. Podemos escribir el proceso de ionización resultante como

El Al^{3+} hidratado tiene las características de un donador de protones y, por tanto, de un ácido de Brønsted en esta reacción.

$$Al(H_2O)_6^{3+}(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons Al(OH)(H_2O)_5^{2+}(ac) + H_3O^+(ac)$$

o simplemente

$$Al(H_2O)_6^{3+}(ac) \rightleftharpoons Al(OH)(H_2O)_5^{2+}(ac) + H^+(ac)$$

La constante de equilibrio para la hidrólisis del catión metálico está dada por

$$K_a = \frac{[Al(OH)(H_2O)_5^{2+}][H^+]}{[Al(H_2O)_6^{3+}]} = 1.3 \times 10^{-5}$$

Observe que $Al(OH)(H_2O)_5^{2+}$ puede ionizarse también

Observe que, en términos generales, $Al(H_2O)_6^{3+}$ es un ácido tan fuerte como el CH_3COOH.

$$Al(OH)(H_2O)_5^{2+}(ac) \rightleftharpoons Al(OH)_2(H_2O)_4^{+}(ac) + H^+(ac)$$

y así sucesivamente. Sin embargo, por lo general basta considerar sólo la primera etapa de hidrólisis.

La proporción de hidrólisis es mayor para los iones más pequeños y con carga más alta porque un ion "compacto" con carga elevada es más eficaz en la polarización del enlace O—H y facilita la ionización. Ésta es la razón por la cual los iones relativamente grandes y de carga pequeña, como el Na^+ y el K^+, no se hidrolizan de manera notable.

Sales en las que se hidrolizan tanto el catión como el anión

Hasta ahora hemos considerado sales en las que sólo un ion se hidroliza. En las sales derivadas de un ácido débil y una base débil se hidrolizan tanto el catión como el anión. Sin embargo, una disolución que contenga una sal de este tipo puede ser ácida, básica o neutra, dependiendo de las fuerzas relativas del ácido débil y de la base débil. Como las matemáticas asociadas con este tipo de sistemas son más complicadas, el análisis se limitará a la elaboración de predicciones cualitativas con relación a este tipo de disoluciones, a partir de las siguientes guías:

- **$K_b > K_a$.** Si la K_b del anión es mayor que la K_a del catión, la disolución debe ser básica porque el anión se hidrolizará en mayor proporción que el catión. En el equilibrio, habrá más iones OH^- que H^+.
- **$K_b < K_a$.** Por el contrario, si la K_b del anión es menor que la K_a del catión, la disolución será ácida porque la hidrólisis del catión será mayor que la hidrólisis del anión.
- **$K_b \approx K_a$.** Si la K_a es aproximadamente igual que la K_b, la disolución será esencialmente neutra.

En la tabla 15.7 se resume el comportamiento de las sales en disolución acuosa que estudiamos en esta sección.

En el ejemplo 15.14 se muestra cómo predecir las propiedades ácido-base de las disoluciones de sales.

TABLA 15.7 Propiedades ácido-base de las sales

Tipo de sal	Ejemplos	Iones que sufren hidrólisis	pH de la disolución
Catión de una base fuerte; anión de un ácido fuerte	$NaCl$, KI, KNO_3, $RbBr$, $BaCl_2$	Ninguno	≈ 7
Catión de una base fuerte; anión de un ácido débil	CH_3COONa, KNO_2	Anión	> 7
Catión de una base débil; anión de un ácido fuerte	NH_4Cl, NH_4NO_3	Catión	< 7
Catión de una base débil, anión de un ácido débil	NH_4NO_2, CH_3COONH_4, NH_4CN	Anión y catión	< 7 si $K_b < K_a$ ≈ 7 si $K_b \approx K_a$ > 7 si $K_b > K_a$
Catión pequeño y altamente cargado; anión de un ácido fuerte	$AlCl_3$, $Fe(NO_3)_3$	Catión hidratado	< 7

EJEMPLO 15.4

Prediga si las siguientes disoluciones serán ácidas, básicas o esencialmente neutras: *a*) NH_4I, *b*) $NaNO_2$, *c*) $FeCl_3$, *d*) NH_4F.

Estrategia Al decidir si una sal se hidrolizará, hágase las siguientes preguntas: ¿El catión es un ion metálico altamente cargado o un ion amonio? ¿El anión es la base conjugada de un ácido débil? Si responde afirmativamente a cualquiera de estas preguntas, entonces se presentará la hidrólisis. En casos donde tanto el catión como el anión reaccionan con el agua, el pH de la disolución dependerá de las magnitudes relativas de K_a para el catión y K_b para el anión (vea la tabla 15.7).

Solución En primer lugar descomponemos la sal en su catión y anión componentes y después examinamos la posible reacción de cada ion con el agua.

a) El catión es NH_4^+, el cual se hidrolizará para producir NH_3 y H^+. El anión I^- es la base conjugada del ácido fuerte HI. Por tanto, I^- no se hidrolizará y la disolución será ácida.

b) El catión Na^+ no se hidroliza. El NO_2^- es la base conjugada del ácido débil HNO_2 y se hidrolizará para producir HNO_2 y OH^-. La disolución será básica.

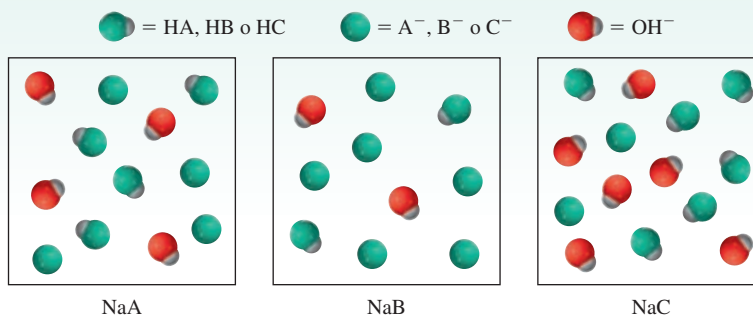
c) El Fe^{3+} es un ion metálico pequeño con una carga alta y se hidroliza para producir iones H^+. El Cl^- no se hidroliza. En consecuencia, la disolución será ácida.

d) Tanto los iones de NH_4^+ como de F^- se hidrolizarán. A partir de las tablas 15.3 y 15.4 vemos que el valor de K_a para NH_4^+ (5.6×10^{-10}) es mayor que K_b para F^- (1.4×10^{-11}). Por tanto, la disolución será ácida.

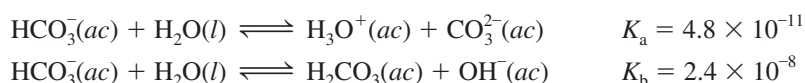
Problemas similares: 15.75, 15.76.

Ejercicio de práctica Prediga si las siguientes disoluciones serán ácidas, básicas o esencialmente neutras: *a*) $LiClO_4$, *b*) Na_3PO_4, *c*) $Bi(NO_3)_3$, *d*) NH_4CN.

Revisión de conceptos

Los diagramas que se muestran aquí representan las disoluciones de tres sales NaX (X = A, B o C). *a*) ¿Cuál X^- tiene el ácido conjugado más débil? *b*) Ordene los tres aniones X^- en orden de incremento de fortaleza de bases. El ion Na^+ y las moléculas de agua se omitieron con fines de claridad.

Por último, observamos que algunos aniones pueden actuar como un ácido o como una base. Por ejemplo, el ion bicarbonato (HCO_3^-) puede ionizarse o hidrolizarse como sigue (vea la tabla 15.5):

$$HCO_3^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + CO_3^{2-}(ac) \qquad K_a = 4.8 \times 10^{-11}$$

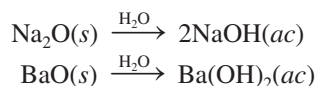
$$HCO_3^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(ac) + OH^-(ac) \qquad K_b = 2.4 \times 10^{-8}$$

Debido a que $K_b > K_a$, predecimos que la reacción de hidrólisis excederá al proceso de ionización. Por tanto, una disolución de bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$) será básica.

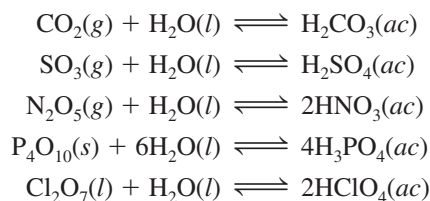
15.11 Propiedades ácido-base de los óxidos y los hidróxidos

Como vimos en el capítulo 8, los óxidos se clasifican como ácidos, básicos o anfóteros. Por tanto, un estudio de las reacciones ácido-base sin examinar las propiedades de estos compuestos quedaría incompleto.

En la figura 15.8 se muestran las fórmulas de numerosos óxidos de los elementos representativos en su estado de oxidación más alto. Observe que todos los óxidos de los metales alcalinos y alcalinotérreos, con excepción del BeO, son básicos. El óxido de berilio y algunos óxidos metálicos de los grupos 3A y 4A son anfóteros. Los óxidos no metálicos de los elementos representativos con número de oxidación alto son ácidos (por ejemplo, N_2O_5, SO_3 y Cl_2O_7), pero los óxidos de estos mismos elementos representativos con número de oxidación bajo (por ejemplo, CO y NO) no muestran propiedades ácidas cuantificables. No se conocen óxidos no metálicos que tengan propiedades básicas.

Los óxidos metálicos básicos reaccionan con el agua para formar hidróxidos metálicos:

$$Na_2O(s) \xrightarrow{H_2O} 2NaOH(ac)$$
$$BaO(s) \xrightarrow{H_2O} Ba(OH)_2(ac)$$

Las reacciones entre los óxidos ácidos y el agua son:

$$CO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(ac)$$
$$SO_3(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2SO_4(ac)$$
$$N_2O_5(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons 2HNO_3(ac)$$
$$P_4O_{10}(s) + 6H_2O(l) \rightleftharpoons 4H_3PO_4(ac)$$
$$Cl_2O_7(l) + H_2O(l) \rightleftharpoons 2HClO_4(ac)$$

La reacción entre el CO_2 y el H_2O explica por qué cuando el agua pura se deja en contacto con el aire (que contiene CO_2) alcanza en forma gradual un pH de alrededor de 5.5 (figura 15.9). La reacción entre el SO_3 y el H_2O es en gran medida responsable de la lluvia ácida (figura 15.10).

Las causas y los efectos de la lluvia ácida las estudiaremos en el capítulo 17.

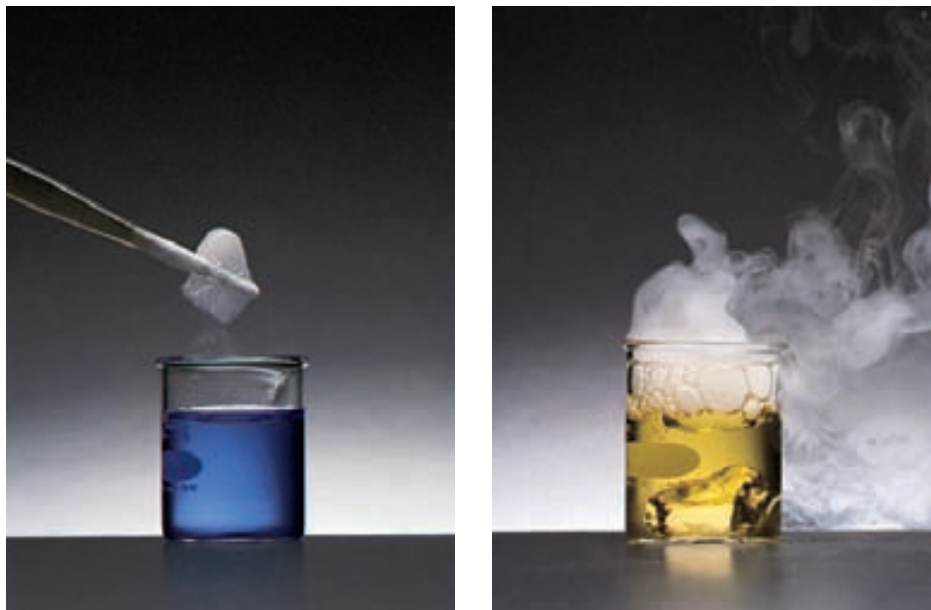
Óxido básico
Óxido ácido
Óxido anfótero

1 1A	2 2A	13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
Li_2O	BeO	B_2O_3	CO_2	N_2O_5		OF_2	
Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_4O_{10}	SO_3	Cl_2O_7	
K_2O	CaO	Ga_2O_3	GeO_2	As_2O_5	SeO_3	Br_2O_7	
Rb_2O	SrO	In_2O_3	SnO_2	Sb_2O_5	TeO_3	I_2O_7	
Cs_2O	BaO	Tl_2O_3	PbO_2	Bi_2O_5	PoO_3	At_2O_7	

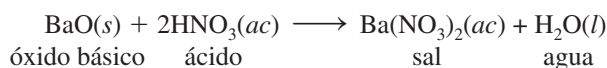
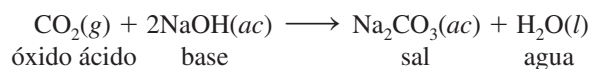
3 3B, 4 4B, 5 5B, 6 6B, 7 7B, 8, 9, 10 8B, 11 1B, 12 2B

Figura 15.8 Óxidos de los elementos representativos en sus estados de oxidación más altos.

Figura 15.9 (Izquierda) Vaso de precipitados con agua a la que se han añadido algunas gotas de indicador de azul de bromotimol. (Derecha) A medida que el hielo seco se agrega al agua, el CO_2 reacciona para formar ácido carbónico, el cual acidifica la disolución y cambia el color de azul a amarillo.

Figura 15.10 Estragos causados en un bosque por la lluvia ácida.

Las reacciones que ocurren entre los óxidos ácidos y las bases, así como las que se presentan entre los óxidos básicos y los ácidos, se parecen a las reacciones ácido-base ordinarias en las que los productos son una sal y agua:

$$\underset{\text{óxido ácido}}{CO_2(g)} + \underset{\text{base}}{2NaOH(ac)} \longrightarrow \underset{\text{sal}}{Na_2CO_3(ac)} + \underset{\text{agua}}{H_2O(l)}$$

$$\underset{\text{óxido básico}}{BaO(s)} + \underset{\text{ácido}}{2HNO_3(ac)} \longrightarrow \underset{\text{sal}}{Ba(NO_3)_2(ac)} + \underset{\text{agua}}{H_2O(l)}$$

Como vemos en la figura 15.8, el óxido de aluminio (Al_2O_3) es anfótero. Dependiendo de las condiciones de reacción, puede comportarse como un óxido ácido o como un óxido básico. Por ejemplo, el Al_2O_3 actúa como base con el ácido clorhídrico para producir una sal ($AlCl_3$) y agua:

$$Al_2O_3(s) + 6HCl(ac) \longrightarrow 2AlCl_3(ac) + 3H_2O(l)$$

y actúa como ácido con el hidróxido de sodio:

$$Al_2O_3(s) + 2NaOH(ac) \longrightarrow 2NaAlO_2(ac) + H_2O(l)$$

Cuanto más alto sea el número de oxidación del metal, más covalente será el compuesto; cuanto más bajo sea el número de oxidación, más iónico será el compuesto.

Algunos óxidos de los metales de transición en los que el metal tiene un número de oxidación alto actúan como óxidos ácidos. Dos ejemplos comunes son el óxido de manganeso(VII) (Mn_2O_7) y el óxido de cromo(VI) (CrO_3); ambos reaccionan con el agua para producir ácidos:

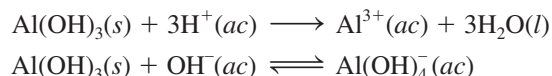
$$Mn_2O_7(l) + H_2O(l) \longrightarrow \underset{\text{ácido permangánico}}{2HMnO_4(ac)}$$

$$CrO_3(s) + H_2O(l) \longrightarrow \underset{\text{ácido crómico}}{H_2CrO_4(ac)}$$

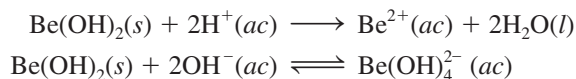
Hidróxidos básicos y anfóteros

Hemos visto que los hidróxidos de los metales alcalinos y alcalinotérreos [excepto el $Be(OH)_2$] tienen propiedades básicas. Los siguientes hidróxidos son anfóteros: $Be(OH)_2$, $Al(OH)_3$,

$Sn(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $Cr(OH)_3$, $Cu(OH)_2$, $Zn(OH)_2$ y $Cd(OH)_2$. Por ejemplo, el hidróxido de aluminio reacciona tanto con ácidos como con bases:

$$Al(OH)_3(s) + 3H^+(ac) \longrightarrow Al^{3+}(ac) + 3H_2O(l)$$
$$Al(OH)_3(s) + OH^-(ac) \rightleftharpoons Al(OH)_4^-(ac)$$

Todos los hidróxidos anfóteros son insolubles.

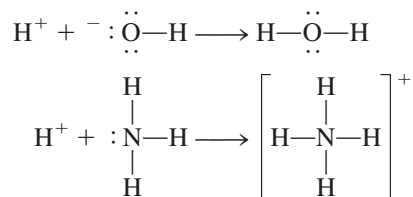
Es interesante hacer notar que el hidróxido de berilio, igual que el hidróxido de aluminio, es anfótero:

$$Be(OH)_2(s) + 2H^+(ac) \longrightarrow Be^{2+}(ac) + 2H_2O(l)$$
$$Be(OH)_2(s) + 2OH^-(ac) \rightleftharpoons Be(OH)_4^{2-}(ac)$$

Éste es otro ejemplo de las relaciones diagonales que hay entre el berilio y el aluminio (vea la página 344).

15.12 Ácidos y bases de Lewis

Hasta aquí hemos analizado las propiedades ácido-base en función de la teoría de Brønsted. Así pues, para que una sustancia se comporte como una base de Brønsted debe tener la capacidad de aceptar protones. Según esta definición, tanto el ion hidróxido como el amoniaco son bases:

$$H^+ + {}^-:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}—H \longrightarrow H—\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}—H$$

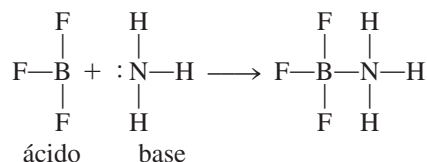
$$H^+ + :\underset{\substack{|\\H}}{\overset{\substack{H\\|}}{N}}—H \longrightarrow \left[H—\underset{\substack{|\\H}}{\overset{\substack{H\\|}}{N}}—H\right]^+$$

En cada caso, el átomo al cual se une el protón tiene al menos un par de electrones libres. Esta propiedad característica del OH^-, del NH_3 y de otras bases de Brønsted, sugiere una definición más general de los ácidos y las bases.

Los ácidos de Lewis son deficientes en electrones (cationes), o el átomo central tiene un orbital de valencia vacante.

En 1932, el químico norteamericano G. N. Lewis formuló una definición. Postuló lo que actualmente se denomina una ***base de Lewis*** como *una sustancia que puede donar un par de electrones*. Un ***ácido de Lewis*** es *una sustancia capaz de aceptar un par de electrones*. Por ejemplo, en la protonación del amoniaco, el NH_3 actúa como una base de Lewis porque dona un par de electrones al protón H^+, que a su vez actúa como un ácido de Lewis porque acepta el par de electrones. Por tanto, una reacción ácido-base de Lewis es aquella que implica la donación de un par de electrones de una especie a otra. Dicha reacción no produce una sal y agua.

La importancia del concepto de Lewis es que es mucho más general que otras definiciones. Las reacciones ácido-base de Lewis incluyen muchas reacciones en las que no participan ácidos de Brønsted. Considere, por ejemplo, la reacción entre el trifluoruro de boro (BF_3) y el amoniaco para formar un compuesto aducto (figura 15.11):

Figura 15.11 Reacción ácido-base de Lewis entre el BF_3 y el NH_3.

$$\underset{\text{ácido}}{F—\underset{\substack{|\\F}}{\overset{\substack{F\\|}}{B}}} + \underset{\text{base}}{:\underset{\substack{|\\H}}{\overset{\substack{H\\|}}{N}}—H} \longrightarrow F—\underset{\substack{|\\F}}{\overset{\substack{F\\|}}{B}}—\underset{\substack{|\\H}}{\overset{\substack{H\\|}}{N}}—H$$

En la sección 10.4 vimos que el átomo de B en BF_3 tiene una hibridación sp^2. El orbital $2p_z$ vacío que no participó en la hibridación acepta el par de electrones del NH_3. Por tanto, el BF_3 funciona como un ácido de acuerdo con la definición de Lewis, aunque no contenga un protón

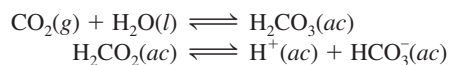
Un enlace covalente coordinado (vea la página 390) siempre se forma en una reacción ácido-base de Lewis.

QUÍMICA *en acción*

Antiácidos y el balance del pH en el estómago

Un adulto promedio produce diariamente entre 2 y 3 L de jugo gástrico. El jugo gástrico es un fluido digestivo poco denso y ácido, secretado por las glándulas de la membrana mucosa que envuelve al estómago. Entre otras sustancias, contiene ácido clorhídrico. El pH del jugo gástrico es aproximadamente de 1.5, que corresponde a una concentración de ácido clorhídrico de 0.03 *M*, ¡una concentración tan alta como para disolver zinc metálico! ¿Cuál es el propósito de este medio tan ácido? ¿De dónde provienen los iones H^+? ¿Qué sucede cuando hay un exceso de iones H^+ en el estómago?

La figura que aparece a la derecha es un diagrama simplificado del estómago. La envoltura interior está formada por células parietales que, en conjunto, forman uniones compactas. El interior de las células está protegido en los alrededores por las membranas celulares. Estas membranas permiten el paso de agua y de moléculas neutras hacia afuera y hacia adentro del estómago, pero por lo común impiden el movimiento de iones como H^+, Na^+, K^+ y Cl^-. Los iones H^+ provienen del ácido carbónico (H_2CO_3) que se forma como resultado de la hidratación del CO_2, un producto final del metabolismo:

$$CO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(ac)$$
$$H_2CO_2(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + HCO_3^-(ac)$$

Estas reacciones ocurren en el plasma sanguíneo que irriga las células en la mucosa. Mediante un proceso conocido como *transporte activo*, los iones H^+ se mueven a través de la membrana hacia el interior del estómago. (Las enzimas ayudan a los procesos del transporte activo.) Para mantener el balance eléctrico, una cantidad igual de iones Cl^- también se mueve desde el plasma sanguíneo hacia el estómago. Una vez en el estómago, a la mayoría de estos iones les resulta imposible regresar por difusión al plasma sanguíneo a través de las membranas celulares.

El propósito de un medio tan ácido dentro del estómago es digerir los alimentos y activar ciertas enzimas digestivas. Al comer se estimula la secreción de iones H^+. Una pequeña fracción de estos iones los reabsorbe la mucosa, lo que provoca diminutas hemorragias. Cada minuto, aproximadamente medio millón de células son repuestas por el recubrimiento y un estómago sano se recubre por completo cada tres días, más o menos. Sin embargo, si el contenido de ácido es demasiado alto, la afluencia constante de los iones H^+ a través de la membrana de regreso al plasma sanguíneo puede causar contracción muscular, dolor, hinchazón, inflamación y sangrado.

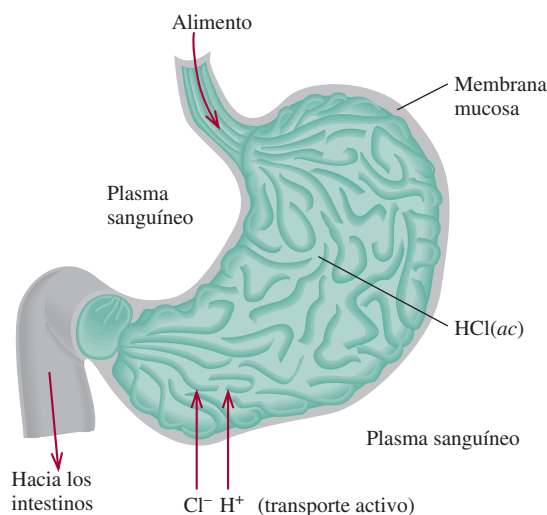
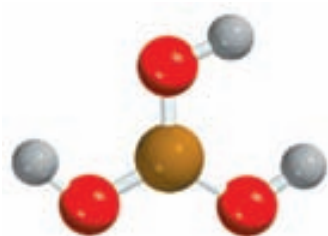
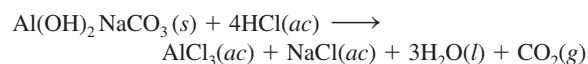
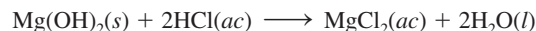
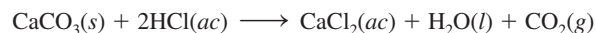
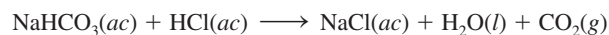



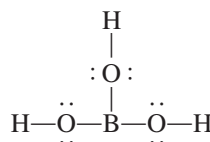
Diagrama simplificado del estómago humano.

Con un antiácido se reduce temporalmente la concentración de los iones H^+ en el estómago. La función principal de los antiácidos es neutralizar el exceso de HCl en el jugo gástrico. En la tabla de la página 699 se muestran los ingredientes activos de algunos antiácidos populares. Las reacciones por medio de las cuales los antiácidos neutralizan el ácido estomacal son las siguientes:

$$NaHCO_3(ac) + HCl(ac) \longrightarrow NaCl(ac) + H_2O(l) + CO_2(g)$$
$$CaCO_3(s) + 2HCl(ac) \longrightarrow CaCl_2(ac) + H_2O(l) + CO_2(g)$$
$$MgCO_3(s) + 2HCl(ac) \longrightarrow MgCl_2(ac) + H_2O(l) + CO_2(g)$$
$$Mg(OH)_2(s) + 2HCl(ac) \longrightarrow MgCl_2(ac) + 2H_2O(l)$$
$$Al(OH)_2NaCO_3(s) + 4HCl(ac) \longrightarrow AlCl_3(ac) + NaCl(ac) + 3H_2O(l) + CO_2(g)$$

H_3BO_3

ionizable. Observe que entre los átomos de B y de N se forma un enlace covalente coordinado, como sucede en todas las reacciones ácido–base de Lewis.

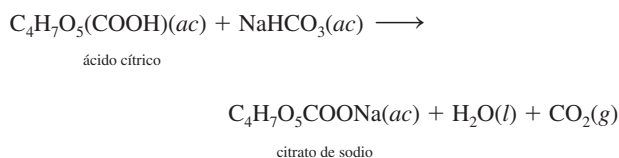
El ácido bórico es otro ácido de Lewis que contiene boro. El ácido bórico (un ácido débil que se utiliza para el lavado de los ojos) es un oxiácido con la siguiente estructura:

```
         H
         |
        :O:
    ..   |   ..
  H—O—B—O—H
    ..       ..
```

Cuando una tableta de Alka-Seltzer se disuelve en agua, los iones de bicarbonato contenidos en ella reaccionan con el componente ácido de la tableta para producir dióxido de carbono gaseoso.

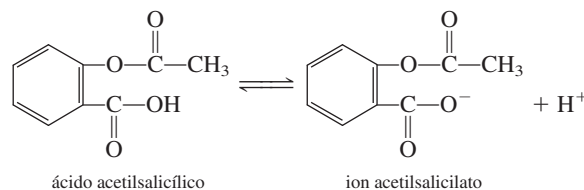
Algunas preparaciones antiácidas comerciales comunes

Nombre comercial	Ingredientes activos
Alka-2	Carbonato de calcio
Alka-Seltzer	Aspirina, bicarbonato de sodio, ácido cítrico
Bufferin	Aspirina, carbonato de magnesio, glicinato de aluminio
Aspirina bufferin	Aspirina, carbonato de magnesio, hidróxido de aluminio-glicina
Leche de magnesia	Hidróxido de magnesio
Rolaids	Carbonato de dihidroxialuminio y sodio
Tums	Carbonato de calcio

El CO_2 liberado en la mayoría de estas reacciones aumenta la presión gaseosa del estómago, provocando que la persona eructe. La efervescencia que ocurre cuando se disuelve en agua una tableta de Alka-Seltzer la causa el dióxido de carbono, que se libera por la reacción entre el ácido cítrico y el bicarbonato de sodio:

$$\underset{\text{ácido cítrico}}{C_4H_7O_5(COOH)(ac)} + NaHCO_3(ac) \longrightarrow \underset{\text{citrato de sodio}}{C_4H_7O_5COONa(ac)} + H_2O(l) + CO_2(g)$$

Esto ayuda a la dispersión de los ingredientes y también mejora el sabor de la disolución.

La mucosa del estómago también se daña por la acción de la aspirina, cuyo nombre químico es ácido acetilsalicílico. La aspirina es un ácido moderadamente débil:

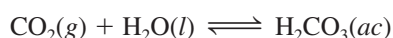
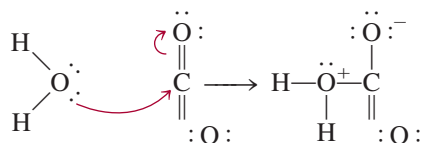
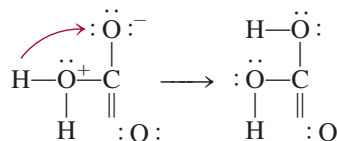
$$\underset{\text{ácido acetilsalicílico}}{C_6H_4(OCOCH_3)(COOH)} \rightleftharpoons \underset{\text{ion acetilsalicilato}}{C_6H_4(OCOCH_3)(COO^-)} + H^+$$

En presencia de una gran concentración de iones H^+ en el estómago, este ácido permanece casi sin ionizar. El ácido acetilsalicílico es una molécula relativamente no polar y, como tal, tiene la capacidad de penetrar las barreras de las membranas, que también están hechas de moléculas no polares. Sin embargo, dentro de la membrana hay muchas pequeñas cavidades de agua y cuando una molécula de ácido acetilsalicílico entra a una de esas cavidades, se ioniza formando iones H^+ y acetilsalicilato. Estas especies iónicas quedan atrapadas en las regiones internas de la membrana. El almacenamiento continuo de iones por esta vía debilita la estructura de la membrana y puede causar sangrado. Por cada tableta de aspirina que se toma, se pierden alrededor de 2 mL de sangre, que es una cantidad que por lo general no se considera dañina. Sin embargo, la acción de la aspirina puede desencadenar sangrados importantes en algunos individuos. Es interesante observar que la presencia de alcohol hace que el ácido acetilsalicílico sea todavía más soluble en la membrana y, por consiguiente, favorece el sangrado.

El ácido bórico no se ioniza en agua para producir un ion H^+. Su reacción con el agua es:

$$B(OH)_3(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons B(OH)_4^-(ac) + H^+(ac)$$

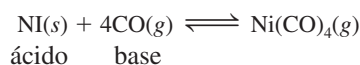
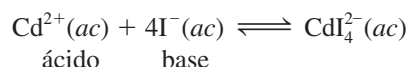
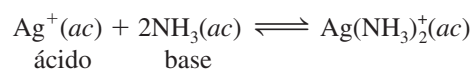
En esta reacción ácido-base de Lewis, el ácido bórico acepta un par de electrones del ion hidróxido que se deriva de la molécula de H_2O.

La hidratación del dióxido de carbono para producir ácido carbónico

$$CO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(ac)$$

se entiende en términos del modelo de Lewis como sigue: la primera etapa implica la donación de uno de los pares electrónicos libres del átomo de oxígeno en el H_2O al átomo de carbono del CO_2. Un orbital del átomo de carbono es evacuado para acomodar el par electrónico libre, desplazando el par de electrones del enlace pi C—O. Estos desplazamientos de electrones se indican por medio de flechas curvas.

Por tanto, el H_2O es una base de Lewis y el CO_2 es un ácido de Lewis. A continuación, se transfiere un protón al átomo de oxígeno que soporta una carga negativa, para formar el H_2CO_3.

Otros ejemplos de reacciones ácido-base de Lewis son

$$\underset{\text{ácido}}{Ag^+(ac)} + \underset{\text{base}}{2NH_3(ac)} \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(ac)$$

$$\underset{\text{ácido}}{Cd^{2+}(ac)} + \underset{\text{base}}{4I^-(ac)} \rightleftharpoons CdI_4^{2-}(ac)$$

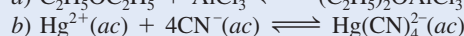
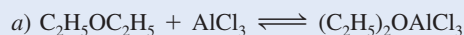
$$\underset{\text{ácido}}{NI(s)} + \underset{\text{base}}{4CO(g)} \rightleftharpoons Ni(CO)_4(g)$$

Es importante advertir que la hidratación de los iones metálicos en disolución es, en sí misma, una reacción ácido-base de Lewis (vea la figura 15.7). De este modo, cuando el sulfato de cobre(II) ($CuSO_4$) se disuelve en agua, cada ion Cu^{2+} se asocia a seis moléculas de agua, como $Cu(H_2O)_6^{2+}$. En este caso, el ion Cu^{2+} actúa como el ácido y las moléculas de H_2O actúan como la base.

Aunque la definición de Lewis de ácidos y bases tiene una gran importancia por su generalidad, se habla comúnmente de "un ácido" y de "una base" en términos de la definición de Brønsted. En general, la expresión "ácido de Lewis" se utiliza para sustancias que pueden aceptar un par de electrones pero que no contienen átomos de hidrógeno ionizables.

La clasificación de ácidos y bases de Lewis se ilustra en el ejemplo 15.15.

EJEMPLO 15.15

Identifique el ácido de Lewis y la base de Lewis en cada una de las siguientes reacciones:

a) $C_2H_5OC_2H_5 + AlCl_3 \rightleftharpoons (C_2H_5)_2OAlCl_3$
b) $Hg^{2+}(ac) + 4CN^-(ac) \rightleftharpoons Hg(CN)_4^{2-}(ac)$

Estrategia En las reacciones ácido-base de Lewis, el ácido por lo general es un catión o una molécula deficiente en electrones, en tanto que la base es un anión o una molécula que contiene un átomo con pares de electrones sin compartir. *a*) Dibuje la estructura molecular del $C_2H_5OC_2H_5$. ¿Cuál es el estado de hibridación del Al en $AlCl_3$? *b*) ¿Qué ion es probable que sea un aceptor de electrones?, ¿y un donador de electrones?

Solución *a*) El Al tiene hibridación sp^2 en $AlCl_3$ con un orbital vacío $2p_z$. Es deficiente en electrones y comparte sólo seis de ellos. Por tanto, el átomo de Al tiende a ganar dos

(*continúa*)

electrones para completar su octeto. Esta propiedad convierte al $AlCl_3$ en un ácido de Lewis. Por otro lado, los pares libres del átomo de oxígeno en $C_2H_5OC_2H_5$ convierten el compuesto en una base de Lewis.

¿Cuáles son las cargas formales en Al y O en el producto?

b) Aquí el ion Hg^{2+} acepta cuatro pares de electrones de los iones CN^-. Por tanto, Hg^{2+} es el ácido de Lewis y CN^- es la base de Lewis.

Problema similar: 15.92.

Ejercicio de práctica Identifique el ácido de Lewis y la base de Lewis en la reacción

$$CO^{3+}(ac) + 6NH_3(ac) \rightleftharpoons Co(NH_3)_6^{3+}(ac)$$

Ecuaciones básicas

$K_w = [H^+][OH^-]$	(15.3)	Constante del producto iónico del agua.
$pH = -\log [H^+]$	(15.4)	Definición del pH de una disolución.
$[H^+] = 10^{-pH}$	(15.5)	Cálculo de la concentración del ion H^+ a partir del pH.
$pOH = -\log [OH^-]$	(15.7)	Definición del pOH de una disolución.
$[OH^-] = 10^{-pOH}$	(15.8)	Cálculo de la concentración de ion OH^- a partir del pOH.
$pH + pOH = 14.00$	(15.9)	Otra forma de la ecuación (15.3).

$$\text{porcentaje de ionización} = \frac{\text{concentración de ácido ionizado en el equilibrio}}{\text{concentración inicial de ácido}} \times 100\% \qquad (15.11)$$

$K_aK_b = K_w$	(15.12)	Relación entre las constantes de ionización ácida y básica de un par conjugado ácido-base.

Resumen de conceptos

1. Los ácidos de Brønsted donan protones, y las bases de Brønsted aceptan protones. Éstas son las definiciones a las que normalmente se refieren los términos "ácido" y "base".
2. La acidez de una disolución acuosa se expresa como su pH, que se define como el logaritmo negativo de la concentración de ion hidrógeno (en mol/L).
3. A 25°C, una disolución ácida tiene un pH < 7, una disolución básica tiene un pH > 7, y una disolución neutra tiene un pH $= 7$.
4. Los siguientes ácidos se clasifican como ácidos fuertes en disolución acuosa: $HClO_4$, HI, HBr, HCl, H_2SO_4 (primera etapa de ionización) y HNO_3. Las bases fuertes en disolución acuosa incluyen los hidróxidos de los metales alcalinos y alcalinotérreos (excepto el berilio).
5. La constante de ionización de un ácido K_a aumenta al incrementarse la fuerza del ácido. De forma semejante, la K_b expresa la fuerza de las bases.
6. El porcentaje de ionización es otra forma de medir la fuerza de los ácidos. Cuanto más diluida es una disolución de un ácido débil, mayor será su porcentaje de ionización.
7. El producto de la constante de ionización de un ácido y la constante de ionización de su base conjugada es igual a la constante del producto iónico del agua.
8. Las fuerzas relativas de los ácidos se explican cualitativamente en términos de su estructura molecular.
9. La mayoría de las sales son electrólitos fuertes que se disocian por completo en sus iones cuando se disuelven. La reacción de estos iones con el agua, denominada hidrólisis de la sal, puede producir disoluciones ácidas o básicas. En la hidrólisis de una sal, las bases conjugadas de los ácidos débiles forman disoluciones básicas en tanto que los ácidos conjugados de las bases débiles producen disoluciones ácidas.
10. Los iones metálicos pequeños con cargas elevadas, como el Al^{3+} y el Fe^{3+}, se hidrolizan para formar disoluciones ácidas.

11. La mayoría de los óxidos pueden clasificarse como ácidos, básicos o anfóteros. Los hidróxidos metálicos pueden ser básicos o anfóteros.
12. Los ácidos de Lewis aceptan pares de electrones y las bases de Lewis donan pares de electrones. La expresión “ácido de Lewis” por lo general se utiliza para sustancias que pueden aceptar pares de electrones pero que no contienen átomos de hidrógeno ionizables.

Términos básicos

Preguntas y problemas*

Ácidos y bases de Brønsted

Preguntas de repaso

15.1 Defina los ácidos y bases de Brønsted. Dé un ejemplo de un par conjugado en una reacción ácido-base.

15.2 Para que una especie actúe como base de Brønsted, un átomo en la especie debe tener un par de electrones libres. Explique la razón de este requisito.

Problemas

15.3 Clasifique cada una de las siguientes especies como ácido o base de Brønsted, o como ambos: *a*) H_2O, *b*) OH^-, *c*) H_3O^+, *d*) NH_3, *e*) NH_4^+, *f*) NH_2^-, *g*) NO_3^-, *h*) CO_3^{2-}, *i*) HBr, *j*) HCN.

15.4 Escriba las fórmulas de las bases conjugadas de los siguientes ácidos: *a*) HNO_2, *b*) H_2SO_4, *c*) H_2S, *d*) HCN, *e*) HCOOH (ácido fórmico).

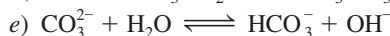
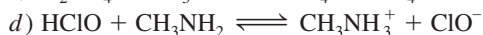
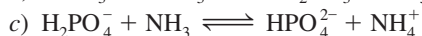
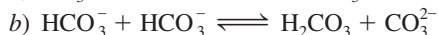
15.5 Identifique los pares conjugados ácido-base en cada una de las siguientes reacciones:

a) $CH_3COO^- + HCN \rightleftharpoons CH_3COOH + CN^-$

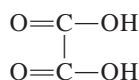
b) $HCO_3^- + HCO_3^- \rightleftharpoons H_2CO_3 + CO_3^{2-}$

c) $H_2PO_4^- + NH_3 \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + NH_4^+$

d) $HClO + CH_3NH_2 \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + ClO^-$

e) $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$

15.6 Escriba la fórmula del ácido conjugado de cada una de las siguientes bases: *a*) HS^-, *b*) HCO_3^-, *c*) CO_3^{2-}, *d*) $H_2PO_4^-$, *e*) HPO_4^{2-}, *f*) PO_4^{3-}, *g*) HSO_4^-, *h*) SO_4^{2-}, *i*) SO_3^{2-}.

15.7 El ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) tiene la siguiente estructura:

```
O═C—OH
  |
O═C—OH
```

Una disolución de ácido oxálico contiene las siguientes especies en concentraciones variables: $H_2C_2O_4$, $HC_2O_4^-$, $C_2O_4^{2-}$ y H^+. *a*) Dibuje las estructuras de Lewis de $HC_2O_4^-$ y $C_2O_4^{2-}$. *b*) ¿Cuáles de las cuatro especies anteriores pueden actuar sólo como ácidos, cuáles sólo como bases, y cuáles como ácidos y como bases?

15.8 Escriba la fórmula de la base conjugada de cada uno de los siguientes ácidos: *a*) $CH_2ClCOOH$, *b*) HIO_4, *c*) H_3PO_4, *d*) $H_2PO_4^-$, *e*) HPO_4^{2-}, *f*) H_2SO_4, *g*) HSO_4^-, *h*) HIO_3, *i*) HSO_3^-, *j*) NH_4^+, *k*) H_2S, *l*) HS^-, *m*) HClO.

Propiedades ácido-base del agua

Preguntas de repaso

15.9 ¿Qué es la constante del producto iónico del agua?

15.10 Escriba una ecuación que relacione $[H^+]$ y $[OH^-]$ en disolución a 25°C.

15.11 La constante del producto iónico del agua es 1.0×10^{-14} a 25°C y 3.8×10^{-14} a 40°C. El proceso directo,

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(ac) + OH^-(ac)$$

¿es endotérmico o exotérmico?

El pH: una medida de la acidez

Preguntas de repaso

15.12 Defina el pH. ¿Por qué los químicos prefieren hablar de la acidez de una disolución en términos del pH, en vez de hacerlo en términos de la concentración del ion hidrógeno, $[H^+]$?

15.13 El pH de una disolución es de 6.7. Sólo a partir de esta aseveración, ¿puede concluir que la disolución es ácida? Si no, ¿qué información adicional necesita? ¿Es posible que el pH de una disolución tenga un valor de cero o ser negativo? De ser así, dé ejemplos para mostrar estos valores.

* A menos que se precise lo contrario, nos basaremos en una temperatura de 25°C.

15.14 Defina el pOH. Escriba la ecuación que relaciona el pH con el pOH.

Problemas

15.15 Calcule la concentración de iones OH^- en una disolución de HCl 1.4×10^{-3} *M*.

15.16 Calcule la concentración de iones H^+ en una disolución de NaOH 0.62 *M*.

15.17 Calcule el pH de cada una de las siguientes disoluciones: *a*) HCl 0.0010 *M*, *b*) KOH 0.76 *M*.

15.18 Calcule el pH de cada una de las siguientes disoluciones: *a*) $Ba(OH)_2$ 2.8×10^{-4} *M*, *b*) HNO_3 5.2×10^{-4} *M*.

15.19 Calcule la concentración de ion hidrógeno, en mol/L, para las disoluciones con los siguientes valores de pH: *a*) 2.42. *b*) 11.21, *c*) 6.96, *d*) 15.00.

15.20 Calcule la concentración de ion hidrógeno, en mol/L, para cada una de las siguientes disoluciones: *a*) una disolución cuyo pH es de 5.20, *b*) una disolución cuyo pH es de 16.00, *c*) una disolución cuya concentración de hidróxido es de 3.7×10^{-9} *M*.

15.21 Complete la siguiente tabla para una disolución:

pH	$[H^+]$	La disolución es
< 7		
	$< 1.0 \times 10^{-7}$ *M*	
		Neutra

15.22 Complete con la palabra *ácida*, *básica* o *neutra*, para las siguientes disoluciones:

a) pOH $>$ 7; la disolución es

b) pOH $=$ 7; la disolución es

c) pOH $<$ 7; la disolución es

15.23 El pOH de una disolución es de 9.40. Calcule la concentración de ion hidrógeno de la disolución.

15.24 Calcule el número de moles de KOH que hay en 5.50 mL de una disolución de KOH 0.360 *M*. ¿Cuál es el pOH de la disolución?

15.25 ¿Qué cantidad de NaOH (en gramos) se necesita para preparar 546 mL de una disolución con un pH de 10.00?

15.26 Se prepara una disolución disolviendo 18.4 g de HCl en 662 mL de agua. Calcule el pH de la disolución. (Suponga que el volumen permanece constante.)

Fuerza de los ácidos y las bases

Preguntas de repaso

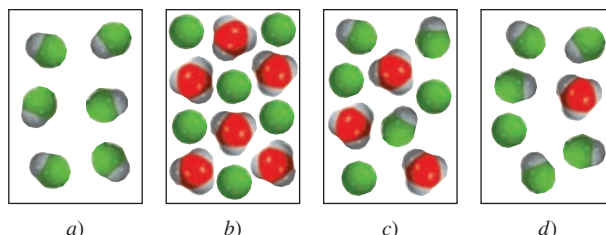
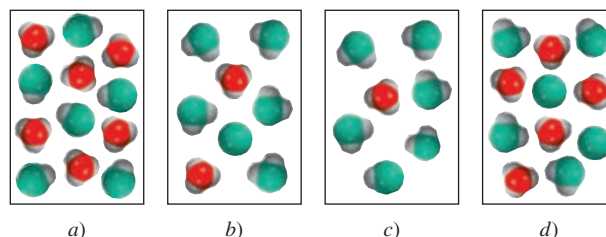
15.27 Explique cuál es el significado de la fuerza de un ácido.

15.28 Sin remitirse al texto, escriba la fórmula de cuatro ácidos fuertes y cuatro ácidos débiles.

15.29 ¿Cuál es el ácido más fuerte y la base más fuerte que pueden existir en agua?

15.30 El H_2SO_4 es un ácido fuerte, pero el HSO_4^- es un ácido débil. Explique la diferencia entre la fuerza de estas dos especies relacionadas.

Problemas

15.31 ¿Cuál de los siguientes diagramas representa mejor un ácido fuerte, como el HCl, disuelto en agua? ¿Cuál representa un ácido débil? ¿Cuál representa un ácido muy débil? (El protón hidratado se muestra como ion hidronio. Las moléculas de agua se omiten por simplicidad.)

15.32 1) ¿Cuál de los siguientes diagramas representa una disolución de un ácido diprótico débil? 2) ¿Cuáles diagramas representan situaciones químicamente imposibles? (El protón hidratado se muestra como ion hidronio. Las moléculas de agua se omiten por simplicidad.)

15.33 Clasifique cada una de las siguientes especies como un ácido fuerte o débil: *a*) HNO_3, *b*) HF, *c*) H_2SO_4, *d*) HSO_4^-, *e*) H_2CO_3, *f*) HCO_3^-, *g*) HCl, *h*) HCN, *i*) HNO_2.

15.34 Clasifique cada una de las siguientes especies como una base débil o fuerte: *a*) LiOH, *b*) CN^-, *c*) H_2O, *d*) ClO_4^-, *e*) NH_2^-,

15.35 ¿Cuál(es) de las siguientes aseveraciones concernientes a una disolución de un ácido débil HA 0.10 *M* es/son cierta(s)?

a) El pH es de 1.00.

b) $[H^+] \gg [A^-]$

c) $[H^+] = [A^-]$

d) El pH es menor que 1.

15.36 ¿Cuál(es) de las siguientes aseveraciones concernientes a una disolución de un ácido fuerte HA 1.0 *M* es/son cierta(s)?

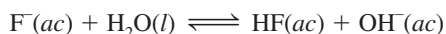
a) $[A^-] > [H^+]$

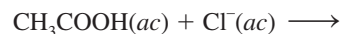
b) El pH es 0.00.

c) $[H^+] = 1.0$ *M*

d) $[HA] = 1.0$ *M*

15.37 Pronostique la dirección que predomina en esta reacción:

$$F^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons HF(ac) + OH^-(ac)$$

15.38 Pronostique si la siguiente reacción procederá de izquierda a derecha a cualquier proporción cuantificable:

$$CH_3COOH(ac) + Cl^-(ac) \longrightarrow$$

Ácidos débiles y la constante de ionización de un ácido

Preguntas de repaso

15.39 ¿Qué indica la constante de ionización respecto de la fuerza de un ácido?

15.40 Señale los factores de los que depende la K_a de un ácido débil.

15.41 ¿Por qué por lo general no se registran los valores de K_a para los ácidos fuertes, como HCl y HNO_3? ¿Por qué es necesario especificar la temperatura cuando se dan los valores de K_a?

15.42 ¿Cuál de las siguientes disoluciones tiene el pH más alto? *a*) HCOOH 0.40 *M*, *b*) $HClO_4$ 0.40 *M*, *c*) CH_3COOH 0.40 *M*.

Problemas

15.43 La K_a del ácido benzoico es de 6.5×10^{-5}. Calcule el pH de una disolución de ácido benzoico 0.10 *M*.

15.44 Se disuelve una muestra de 0.0560 g de ácido acético en la cantidad suficiente de agua para preparar 50.0 mL de disolución. Calcule las concentraciones de H^+, CH_3COO^- y CH_3COOH en el equilibrio. (K_a para el ácido acético = 1.8×10^{-5}.)

15.45 El pH de una disolución ácida es de 6.20. Calcule la K_a del ácido. La concentración inicial del ácido es de 0.010 *M*.

15.46 ¿Cuál es la molaridad inicial de una disolución de ácido fórmico (HCOOH) cuyo pH, en el equilibrio, es de 3.26?

15.47 Calcule el porcentaje de ionización del ácido benzoico a las siguientes concentraciones: *a*) 0.20 *M*, *b*) 0.00020 *M*.

15.48 Calcule el porcentaje de ionización del ácido fluorhídrico en las siguientes concentraciones: *a*) 0.60 *M*, *b*) 0.0046 *M*, *c*) 0.00028 *M*. Comente en relación con las tendencias.

15.49 En una disolución un ácido monoprótico 0.040 *M* está ionizado en 14%. Calcule la constante de ionización del ácido.

15.50 *a*) Calcule el porcentaje de ionización de una disolución de ácido acetilsalicílico (aspirina) 0.20 *M*, que es monoprótico, para el cual $K_a = 3.0 \times 10^{-4}$. *b*) El pH del jugo gástrico del estómago de cierto individuo es de 1.00. Después de haber ingerido algunas tabletas de aspirina, la concentración de ácido acetilsalicílico en su estómago es de 0.20 *M*. Calcule el porcentaje de ionización del ácido en esas condiciones. ¿Qué efecto tiene el ácido no ionizado sobre las membranas que recubren el estómago? (*Sugerencia:* Vea la sección "Química en acción" de la página 698.)

Bases débiles y la constante de ionización de una base

Preguntas de repaso

15.51 Utilice el NH_3 para ejemplificar lo que se entiende por fuerza de una base.

15.52 ¿Cuál de las siguientes disoluciones tendrá un pH más alto? *a*) NH_3 0.20 *M*, *b*) NaOH 0.20 *M*.

Problemas

15.53 Calcule el pH para cada una de las siguientes disoluciones: *a*) NH_3 0.10 *M*, *b*) C_5H_5N (piridina) 0.050 *M*.

15.54 El pH de una disolución de una base débil 0.30 *M* es de 10.66. ¿Cuál es la K_b de la base?

15.55 ¿Cuál es la molaridad inicial de una disolución de amoniaco cuyo pH es de 11.22?

15.56 En una disolución de NH_3 0.080 *M*, ¿qué porcentaje de NH_3 está presente como NH_4^+?

Relación entre las constantes de ionización de los ácidos y sus bases conjugadas

Preguntas de repaso

15.57 Escriba la ecuación que relaciona la K_a de un ácido débil y la K_b de su base conjugada. Utilice el NH_3 y su ácido conjugado, NH_4^+ para derivar la relación entre K_a y K_b.

15.58 ¿Qué se concluye respecto de las fuerzas relativas de un ácido débil y su base conjugada a partir de la relación $K_aK_b = K_w$?

Ácidos dipróticos y polipróticos

Preguntas de repaso

15.59 El ácido carbónico es un ácido diprótico. Explique qué significa.

15.60 Escriba todas las especies (excepto el agua) que están presentes en una disolución de ácido fosfórico. Indique cuáles especies pueden actuar como ácido de Brønsted, cuáles como base de Brønsted, y cuáles como ácido de Brønsted y como base de Brønsted.

Problemas

15.61 La primera y la segunda constantes de ionización de un ácido diprótico H_2A a cierta temperatura son K_{a_1} y K_{a_2}. ¿En qué condiciones se cumplirá que $[A^{2-}] = K_{a_2}$?

15.62 Compare el pH de una disolución de HCl 0.040 *M* con el de una disolución de H_2SO_4 0.040 *M*. (*Ayuda:* El H_2SO_4 es un ácido fuerte; K_a para el $HSO_4^- = 1.3 \times 10^{-2}$.)

15.63 ¿Cuáles son las concentraciones de HSO_4^-, SO_4^{2-} y H^+ en una disolución de $KHSO_4$ 0.20 *M*?

15.64 Calcule las concentraciones de H^+, HCO_3^- y CO_3^{2-} en una disolución de H_2CO_3 0.025 *M*.

Estructura molecular y fuerza de los ácidos

Preguntas de repaso

15.65 Señale cuatro factores que afectan la fuerza de un ácido.

15.66 ¿Cómo depende la fuerza de un oxiácido de la electronegatividad y del número de oxidación del átomo central?

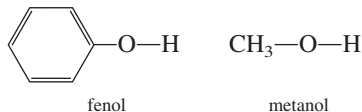
Problemas

15.67 Pronostique la fuerza ácida de los siguientes compuestos: H_2O, H_2S y H_2Se.

15.68 Compare la fuerza de los siguientes pares de ácidos: *a*) H_2SO_4 y H_2SeO_4, *b*) H_3PO_4 y H_3AsO_4.

15.69 ¿Cuál de los siguientes ácidos es más fuerte: $CH_2ClCOOH$ o $CHCl_2COOH$? Explique su elección.

15.70 Considere los siguientes compuestos:

fenol: C_6H_5—O—H   metanol: CH_3—O—H

Experimentalmente se encuentra que el fenol es un ácido más fuerte que el metanol. Explique esta diferencia en función de las estructuras de las bases conjugadas. (*Sugerencia:* Una base conjugada más estable favorece la ionización. En este caso, sólo una de las bases conjugadas puede estabilizarse por resonancia.)

Propiedades ácido-base de las sales

Preguntas de repaso

15.71 Defina la hidrólisis de una sal. Clasifique las sales de acuerdo con su efecto sobre el pH de una disolución.

15.72 Explique por qué los iones metálicos pequeños con cargas altas son capaces de hidrolizarse.

15.73 El Al^{3+} no es un ácido de Brønsted, pero el $Al(H_2O)_6^{3+}$ sí lo es. Explique la razón.

15.74 Especifique cuáles de las siguientes sales se hidrolizan: KF, $NaNO_3$, NH_4NO_2, $MgSO_4$, KCN, C_6H_5COONa, RbI, Na_2CO_3, $CaCl_2$, HCOOK.

Problemas

15.75 Prediga el pH (> 7, < 7 o ≈ 7) de las disoluciones acuosas que contienen las siguientes sales: *a*) KBr, *b*) $Al(NO_3)_3$, *c*) $BaCl_2$, *d*) $Bi(NO_3)_3$.

15.76 Prediga si las siguientes disoluciones son ácidas, básicas o esencialmente neutras: *a*) NaBr, *b*) K_2SO_3, *c*) NH_4NO_2, *d*) $Cr(NO_3)_3$.

15.77 Cierta sal MX (que contiene los iones M^+ y X^-) se disuelve en agua y el pH de la disolución resultante es de 7.0. ¿Puede afirmarse algo respecto de las fuerzas del ácido y de la base de los que se deriva la sal?

15.78 En un experimento, un estudiante encuentra que los valores del pH de las disoluciones de tres sales de potasio, KX, KY y KZ 0.10 *M* son de 7.0, 9.0 y 11.0, respectivamente. Disponga los ácidos HX, HY y HZ en orden de fuerza ácida creciente.

15.79 Calcule el pH de una disolución de CH_3COONa 0.36 *M*.

15.80 Calcule el pH de una disolución de NH_4Cl 0.42 *M*.

15.81 Prediga el pH (> 7, < 7 o ≈ 7) de una disolución de $NaHCO_3$.

15.82 Prediga si una disolución que contiene la sal K_2HPO_4 será ácida, neutra o básica.

Propiedades ácido-base de los óxidos y los hidróxidos

Preguntas de repaso

15.83 Clasifique los siguientes óxidos como ácidos, básicos, anfóteros o neutros: *a*) CO_2, *b*) K_2O, *c*) CaO, *d*) N_2O_5, *e*) CO, *f*) NO, *g*) SnO_2, *h*) SO_3, *i*) Al_2O_3, *j*) BaO.

15.84 Escriba las ecuaciones para las reacciones entre: *a*) CO_2 y NaOH(*ac*), *b*) Na_2O y HNO_3(*ac*).

Problemas

15.85 Explique por qué los óxidos de los metales tienden a ser básicos si el número de oxidación del metal es bajo, y son ácidos cuando el número de oxidación del metal es alto. (*Ayuda:* Los compuestos metálicos en los que el número de oxidación de los metales es bajo, son más iónicos que aquellos en los que el número de oxidación de los metales es alto.)

15.86 Disponga los óxidos de cada uno de los siguientes grupos en orden de basicidad creciente: *a*) K_2O, Al_2O_3, BaO, *b*) CrO_3, CrO, Cr_2O_3.

15.87 El $Zn(OH)_2$ es un hidróxido anfótero. Escriba las ecuaciones iónicas balanceadas que muestren su reacción con: *a*) HCl, *b*) NaOH [el producto es $Zn(OH)_4^{2-}$].

15.88 $Al(OH)_3$ es un compuesto insoluble. Se disuelve en un exceso de disolución de NaOH. Escriba una ecuación iónica balanceada para esta reacción. ¿A qué tipo de reacción corresponde?

Ácidos y bases de Lewis

Preguntas de repaso

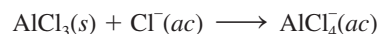
15.89 ¿Cuáles son las definiciones de ácidos y bases de Lewis? ¿Por qué son más generales que las definiciones de Brønsted?

15.90 En función de orbitales y distribuciones electrónicas, ¿qué debe estar presente en una molécula o ion para actuar como ácido de Lewis? (Utilice el H^+ y el BF_3 como ejemplos.) ¿Qué debe estar presente para que una molécula o ion actúe como una base de Lewis? (Utilice el OH^- y el NH_3 como ejemplos.)

Problemas

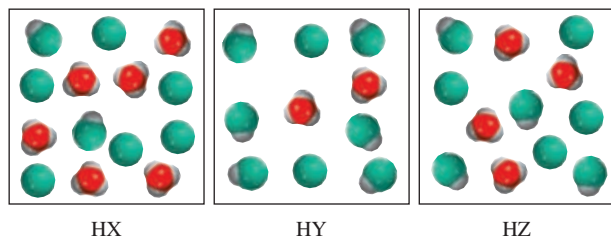
15.91 Clasifique cada una de las siguientes especies como un ácido de Lewis o como una base de Lewis: *a*) CO_2, *b*) H_2O, *c*) I^-, *d*) SO_2, *e*) NH_3, *f*) OH^-, *g*) H^+, *h*) BCl_3.

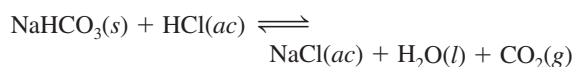
15.92 Describa la siguiente reacción de acuerdo con la teoría de ácidos y bases de Lewis:

$$AlCl_3(s) + Cl^-(ac) \longrightarrow AlCl_4^-(ac)$$

15.93 ¿Cuál debe ser considerado un ácido de Lewis más fuerte: *a*) BF_3 o BCl_3, *b*) Fe^{2+} o Fe^{3+}? Explique.

15.94 Todos los ácidos de Brønsted son ácidos de Lewis, pero la aseveración contraria no es cierta. Dé dos ejemplos de ácidos de Lewis que no sean ácidos de Brønsted.

Problemas adicionales

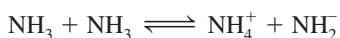
15.95 Los diagramas que aparecen en seguida muestran tres ácidos débiles HA (A = X, Y o Z) en disolución. *a*) Disponga los ácidos en orden creciente de K_a. *b*) Disponga las bases conjugadas en orden creciente de K_b. *c*) Calcule la ionización porcentual de cada ácido. *d*) ¿Cuál de las disoluciones salinas 0.1 *M* de sodio (NaX, NaY o NaZ) tienen el pH más bajo? (El protón deshidratado se muestra en forma de un ion hidronio. Las moléculas de agua se omitieron con fines de claridad.)

15.96 Una reacción característica entre un antiácido y el ácido clorhídrico del jugo gástrico es

$$NaHCO_3(s) + HCl(ac) \rightleftharpoons NaCl(ac) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

Calcule el volumen de CO_2 (en L) generado a partir de 0.350 g de $NaHCO_3$ y jugo gástrico en exceso a 1.00 atm y 37.0°C.

15.97 ¿En cuál de los siguientes casos la adición de un volumen igual de NaOH 0.60 *M* produciría una disolución con menor pH? *a*) agua, *b*) HCl 0.30 *M*, *c*) KOH 0.70 *M* *d*) $NaNO_3$ 0.40 *M*.

15.98 El pH de una disolución de un ácido monoprótico 0.0642 *M* es de 3.86. ¿Se trata de un ácido fuerte?

15.99 Al igual que el agua, el amoniaco líquido presenta autoionización:

$$NH_3 + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

a) Identifique los ácidos y las bases de Brønsted en esta reacción. *b*) ¿Cuáles especies corresponden a H^+ y OH^- y cuál es la condición para una disolución neutra?

15.100 Sean HA y HB dos ácidos débiles, aunque HB es el más fuerte de los dos. ¿Será necesario mayor volumen de una disolución de NaOH 0.10 *M* para neutralizar 50.0 mL de HB 0.10 *M* que para neutralizar 50.0 mL de HA 0.10 *M*?

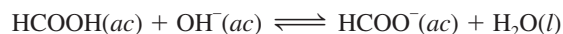
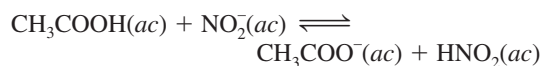
15.101 Una disolución contiene un ácido débil monoprótico HA y su sal de sodio NaA, ambos en una concentración 0.1 *M*. Demuestre que $[OH^-] = K_w/K_a$.

15.102 Los tres óxidos de cromo comunes son CrO, Cr_2O_3 y CrO_3. Si el Cr_2O_3 es anfótero, ¿qué se puede decir respecto de las propiedades ácido-base del CrO y del CrO_3?

15.103 Utilice los datos de la tabla 15.3 para calcular la constante de equilibrio de la siguiente reacción:

$$HCOOH(ac) + OH^-(ac) \rightleftharpoons HCOO^-(ac) + H_2O(l)$$

15.104 Utilice los datos de la tabla 15.3 para calcular la constante de equilibrio de la siguiente reacción:

$$CH_3COOH(ac) + NO_2^-(ac) \rightleftharpoons CH_3COO^-(ac) + HNO_2(ac)$$

15.105 La mayoría de los hidruros de los metales del grupo 1A y del grupo 2A son iónicos (las excepciones son BeH_2 y MgH_2, que son compuestos covalentes). *a*) Describa la reacción entre el ion hidruro (H^-) y el agua, en función de una reacción ácido-base según Brønsted. *b*) La misma reacción también puede clasificarse como una reacción redox. Identifique los agentes oxidante y reductor.

15.106 Calcule el pH de una disolución de acetato de amonio (CH_3COONH_4) 0.20 *M*.

15.107 La novocaína, utilizada por los dentistas como anestésico local, es una base débil ($K_b = 8.91 \times 10^{-6}$). ¿Cuál es la proporción de la concentración de la base y su ácido en el plasma sanguíneo (pH = 7.40) de un paciente?

15.108 ¿Cuál de las siguientes es una base más fuerte: NF_3 o NH_3? (*Ayuda:* El F es más electronegativo que el H.)

15.109 ¿Cuál de las siguientes es una base más fuerte: NH_3 o PH_3? (*Ayuda:* El enlace N—H es más fuerte que el enlace P—H).

15.110 El producto iónico de D_2O es de 1.35×10^{-15} a 25°C. *a*) Calcule el pD si $pD = -\log [D^+]$. *b*) ¿Para qué valores de pD será ácida una disolución en D_2O? *c*) Derive una relación entre pD y pOD.

15.111 Dé un ejemplo de *a*) un ácido débil que contenga átomos de oxígeno, *b*) un ácido débil que no contenga átomos de oxígeno, *c*) una molécula neutra que se comporte como un ácido de Lewis, *d*) una molécula neutra que se comporte como una base de Lewis, *e*) un ácido débil que contenga dos átomos de H ionizables, *f*) un par conjugado ácido-base en el que ambos reaccionen con HCl para formar dióxido de carbono gaseoso.

15.112 ¿Cuál es el pH de 250.0 mL de una disolución acuosa que contiene 0.616 g del ácido trifluorometansulfónico (CF_3SO_3H), que es un ácido fuerte?

15.113 *a*) Utilice el modelo de RPECV para predecir la geometría espacial del ion hidronio H_3O^+. *b*) El átomo de O del H_2O tiene dos pares libres de electrones y, en principio, puede aceptar dos iones H^+. Explique por qué no existe la especie H_4O^{2+}. De existir, ¿cuál sería su geometría espacial?

15.114 El HF es un ácido débil, pero su fuerza aumenta con la concentración. Explique. (*Ayuda:* El F^- reacciona con el HF para formar HF_2^-. La constante de equilibrio de esta reacción es de 5.2 a 25°C).

15.115 Cuando el cloro reacciona con el agua, la disolución resultante es ligeramente ácida y reacciona con el $AgNO_3$ para producir un precipitado blanco. Escriba las ecuaciones balanceadas que representen estas reacciones. Expli-

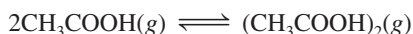
que por qué los fabricantes de blanqueadores domésticos agregan bases como el NaOH a sus productos para aumentar su eficacia.

15.116 Cuando la concentración de un ácido fuerte no es sustancialmente mayor que 1.0×10^{-7} *M*, debe tomarse en cuenta la ionización del agua para el cálculo del pH de la disolución. *a*) Derive una expresión para el pH de una disolución de un ácido fuerte que incluya la contribución de iones $[H^+]$ provenientes del H_2O. *b*) Calcule el pH de una disolución de HCl 1.0×10^{-7} *M*.

15.117 Calcule el pH de una disolución de NH_4CN 2.00 *M*.

15.118 Calcule las concentraciones de todas las especies en una disolución de H_3PO_4 0.100 *M*.

15.119 En fase de vapor, las moléculas del ácido acético se asocian, en cierta proporción, para formar dímeros:

$$2CH_3COOH(g) \rightleftharpoons (CH_3COOH)_2(g)$$

A 51°C la presión de un sistema de vapor de ácido acético es de 0.0342 atm en un matraz de 360 mL. El vapor se condensa y se neutraliza con 13.8 mL de NaOH 0.0568 *M*. *a*) Calcule el grado de disociación (∞) del dímero en estas condiciones:

$$(CH_3COOH)_2 \rightleftharpoons 2CH_3COOH$$

(*Sugerencia:* Vea el problema 14.111 para el procedimiento general.) *b*) Calcule la constante de equilibrio K_P para la reacción en *a*).

15.120 Calcule las concentraciones de todas las especies en una disolución de Na_2CO_3 0.100 *M*.

15.121 La constante de la ley de Henry para el CO_2 a 38°C es de 2.28×10^{-3}. Calcule el pH de una disolución de CO_2 a 38°C que esté en equilibrio con el gas a una presión parcial de 3.20 atm.

15.122 El ácido cianhídrico (HCN) es un ácido débil y un compuesto venenoso y mortal; se utiliza en estado gaseoso (como cianuro de hidrógeno) en la cámara de gases. ¿Por qué es peligroso poner en contacto el cianuro de sodio con ácidos (como el HCl) sin una ventilación apropiada?

15.123 ¿Cuántos gramos de NaCN es necesario disolver en agua para obtener exactamente 250 mL de una disolución con un pH de 10.00?

15.124 Una disolución de ácido fórmico (HCOOH) tiene un pH de 2.53. ¿Cuántos gramos de ácido fórmico hay en 100.0 mL de la disolución?

15.125 Calcule el pH de 1 L de una disolución que contiene 0.150 moles de CH_3COOH y 0.100 moles de HCl.

15.126 Una muestra de 1.87 g de Mg reacciona con 80.0 mL de una disolución de HCl cuyo pH es de − 0.544. ¿Cuál es el pH de la disolución una vez que ha reaccionado todo el Mg? Suponga que el volumen permanece constante.

15.127 Suponga que se le proporcionan dos recipientes: uno contiene una disolución acuosa de un ácido fuerte (HA), y el otro una disolución acuosa de un ácido débil (HB), a la misma concentración. Describa cómo compararía la fuerza de estos dos ácidos mediante: *a*) la medición del pH, *b*) la medición de la conductividad eléctrica, *c*) el estudio de la velocidad del desprendimiento de hidrógeno gaseoso cuando se hacen reaccionar estas disoluciones con un metal activo, como Mg o Zn.

15.128 Utilice el principio de Le Châtelier para predecir el efecto de los siguientes cambios sobre la proporción de la hidrólisis de una disolución de nitrito de sodio ($NaNO_2$): *a*) cuando se agrega HCl, *b*) cuando se agrega NaOH, *c*) cuando se agrega NaCl, *d*) cuando se diluye la disolución.

15.129 Describa la hidratación del SO_2 como una reacción ácido-base de Lewis. (*Sugerencia:* Consulte el estudio de la hidratación del CO_2 de la página 700.)

15.130 El desagradable olor del pescado se debe principalmente a compuestos orgánicos (RNH_2) que contienen un grupo amino $—NH_2$, donde R representa al resto de la molécula. Las aminas, al igual que el amoniaco, son bases. Explique por qué al poner un poco de jugo de limón sobre el pescado se reduce su olor, en gran medida.

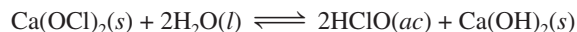
15.131 Una disolución de metilamina (CH_3NH_2) tiene un pH de 10.64. ¿Cuántos gramos de metilamina hay en 100.0 mL de la disolución?

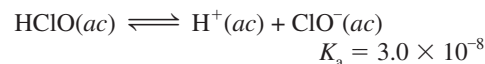
15.132 Una disolución de ácido fórmico (HCOOH) 0.400 *M* se congela a –0.758°C. Calcule la K_a del ácido a dicha temperatura. (*Sugerencia:* Suponga que la molaridad es igual a la molalidad. Haga los cálculos con tres cifras significativas y redondee a dos para el valor de K_a.)

15.133 Tanto el ion amiduro (NH_2^-) como el ion nitruro (N^{3-}) son bases más fuertes que el ion hidroxilo y, por tanto, no existen en disoluciones acuosas. *a*) Escriba ecuaciones que muestren las reacciones de estos iones con el agua e identifique el ácido y la base de Brønsted en cada caso. *b*) ¿Cuál de las dos es la base más fuerte?

15.134 La concentración del dióxido de azufre atmosférico (SO_2) en cierta región es de 0.12 ppm en volumen. Calcule el pH del agua de lluvia como consecuencia de este contaminante. Suponga que la disolución del SO_2 no cambia su presión.

15.135 El hipoclorito de calcio [$Ca(OCl)_2$] se utiliza como desinfectante para las albercas. Cuando se disuelve en agua produce ácido hipocloroso

$$Ca(OCl)_2(s) + 2H_2O(l) \rightleftharpoons 2HClO(ac) + Ca(OH)_2(s)$$

el cual se ioniza como sigue:

$$HClO(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + ClO^-(ac) \qquad K_a = 3.0 \times 10^{-8}$$

Tanto el HClO como el ClO^- son agentes oxidantes fuertes, por lo que son capaces de matar las bacterias destruyendo sus componentes celulares. Sin embargo, una concentración demasiado elevada de HClO causa irritación ocular a los nadadores y una concentración muy alta de ClO^- hace que los iones se descompongan con la luz solar. El pH recomendado para el agua de las albercas es de 7.8. Calcule el porcentaje de las especies anteriores presentes en este pH.

15.136 Explique la acción de la sal de olor, que es el carbonato de amonio [$(NH_4)_2CO_3$]. (*Sugerencia:* La delgada capa de la disolución acuosa que recubre el pasaje nasal es ligeramente básica.)

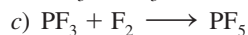
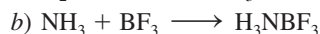
15.137 Aproximadamente la mitad del ácido clorhídrico que se produce anualmente en Estados Unidos (3 000 millones de libras) se utiliza para la limpieza de metales. Este proceso implica la remoción de las capas de óxido metálico de la superficie de modo que quede preparada para el acabado con recubrimientos. *a*) Escriba la ecuación global y la ecuación iónica neta para la reacción entre el óxido de hierro(III), que representa la capa de herrumbre del hierro, con el HCl. Identifique el ácido y la base de Brønsted. *b*) El ácido clorhídrico también se utiliza para eliminar el sarro (principalmente formado por $CaCO_3$) de las tuberías para el agua (vea la página 129). El ácido clorhídrico reacciona con el carbonato de calcio en dos etapas; en la primera se forma el ion bicarbonato (hidrogenocarbonato) que, posteriormente, reacciona para formar dióxido de carbono. Escriba las ecuaciones para estas dos etapas y la reacción total. *c*) El ácido clorhídrico se utiliza en la recuperación de petróleo del subsuelo. Debido a que disuelve las rocas (principalmente de $CaCO_3$), el petróleo fluye con mayor facilidad. Durante un proceso se inyecta en un pozo petrolero una disolución a 15% (en masa) de HCl para disolver las rocas. Si la densidad de la disolución del ácido es de 1.073 g/mL, ¿cuál es el pH de la disolución?

15.138 ¿Cuál de las siguientes reacciones no representa una reacción ácido-base de Lewis?

a) $H_2O + H^+ \longrightarrow H_3O^+$

b) $NH_3 + BF_3 \longrightarrow H_3NBF_3$

c) $PF_3 + F_2 \longrightarrow PF_5$

d) $Al(OH)_3 + OH^- \longrightarrow Al(OH)_4^-$

15.139 ¿Falso o verdadero? Si es falso, explique por qué es erróneo el enunciado. *a*) Todos los ácidos de Lewis son ácidos de Brønsted, *b*) la base conjugada de un ácido siempre porta una carga negativa, *c*) el porcentaje de ionización de una base se incrementa con su concentración en disolución, *d*) una disolución de fluoruro de bario es ácida.

15.140 ¿Cuántos mililitros de una disolución de un ácido monoprótico fuerte con un pH = 4.12 deben añadirse a 528 mL de una disolución del mismo ácido a un pH = 5.76 para cambiar su pH a 5.34? Suponga que los volúmenes son aditivos.

15.141 Calcule el pH y el porcentaje de ionización de una disolución de HNO_2 0.80 *M*.

15.142 Considere dos ácidos débiles HX (masa molar = 180 g/mol) y HY (masa molar = 78.0 g/mol). Si una disolución de 16.9 g/L de HX tiene el mismo pH que el que contiene 9.05 g/L de HY, ¿cuál es el ácido más fuerte de estas concentraciones?

Problemas especiales

15.143 La hemoglobina (Hb) es una proteína sanguínea responsable del transporte de oxígeno. Puede existir en forma protonada como HbH^+. La unión con el oxígeno se representa según la ecuación simplificada

$$HbH^+ + O_2 \rightleftharpoons HbO_2 + H^+$$

a) ¿Cuál es la forma favorecida de la hemoglobina en los pulmones, donde la concentración de oxígeno es más elevada? *b*) En los tejidos corporales, donde las células liberan dióxido de carbono como resultado del metabolismo, la sangre es más ácida debido a la formación de ácido carbónico. ¿Cuál es la forma favorecida de la hemoglobina en estas condiciones? *c*) Cuando una persona padece de hiperventilación, disminuye la concentración de CO_2 en su sangre. ¿Cómo afecta esto el equilibrio anterior? Con frecuencia, se le aconseja a una persona con hiperventilación que respire dentro de una bolsa de papel. ¿Por qué esta acción ayuda a la persona?

15.144 Una muestra de 1.294 g de un carbonato metálico (MCO_3) reacciona con 500 mL de una disolución de HCl 0.100 *M*. El exceso de ácido HCl se neutraliza por medio de 32.80 mL de NaOH 0.588 *M*. Identifique *M*.

15.145 Compruebe el enunciado que afirma que cuando una concentración de un ácido débil HA disminuye por un factor de 10, su porcentaje de ionización se incrementa por un factor de $\sqrt{10}$. Indique cualquier suposición.

15.146 Calcule el pH de una disolución que es HCN 1.00 *M* y HF 1.00 *M*. Compare la concentración (en molaridad) del ion CN^- en esta disolución con la de la disolución HCN 1.00 *M*. Comente las diferencias.

15.147 El esmalte dental está compuesto en gran parte por hidroxiapatita [$Ca_3(PO_4)_3OH$]. Cuando se disuelve en agua (un proceso llamado *desmineralización*), se disocia de la siguiente manera:

$$Ca_5(PO_4)_3OH \longrightarrow 5Ca^{2+} + 3PO_4^{3-} + OH^-$$

El proceso inverso, llamado *remineralización*, es la defensa natural del cuerpo en contra de la caries dental. Los ácidos producidos por los alimentos eliminan los iones OH^-, y por tanto debilitan la capa del esmalte. La mayoría de las pastas dentales contienen un compuesto con fluoruro como NaF o SnF_2. ¿Cuál es la función de estos compuestos en la prevención de la caries dental?

15.148 Utilice la ecuación de van't Hoff (vea el problema 14.113) y los datos del apéndice 3 para calcular el pH del agua en su punto normal de ebullición.

15.149 A 28°C y 0.982 atm, el compuesto gaseoso HA tiene una densidad de 1.16g/L. Una cantidad de 2.03 g de este compuesto se disuelve en agua y se diluye exactamente 1 L. Si el pH de la disolución es de 5.22 (debido a la ionización de HA) a 25°C, calcule la K_a del ácido.

15.150 Una muestra de 10.0 g de fósforo blanco se quema en exceso de oxígeno. El producto se disuelve en suficiente agua para formar una disolución de 500 mL. Calcule el pH de la disolución a 25°C.

Respuestas a los ejercicios de práctica

15.1 1) H_2O (ácido) y OH^- (base); 2) HCN (ácido) y CN^- (base). **15.2** 7.7×10^{-15} *M*. **15.3** 0.12. **15.4** 4.7×10^{-4} *M*. **15.5** 7.40. **15.6** 12.56. **15.7** Menor a 1. **15.8** 2.09. **15.9** 2.2×10^{-6}. **15.10** 12.03. **15.11** $[H_2C_2O_4] = 0.11$ *M*, $[HC_2O_4^-] = 0.086$ *M*, $[C_2O_4^{2-}] = 6.1 \times 10^{-5}$ *M*, $[H^+] = 0.086$ *M*. **15.12** $HClO_2$. **15.13** 8.58. **15.14** *a*) pH $\approx$ 7, *b*) pH $>$ 7, *c*) pH $<$ 7, *d*) pH $>$ 7. **15.15** Ácido de Lewis: Co^{3+}; base de Lewis: NH_3.

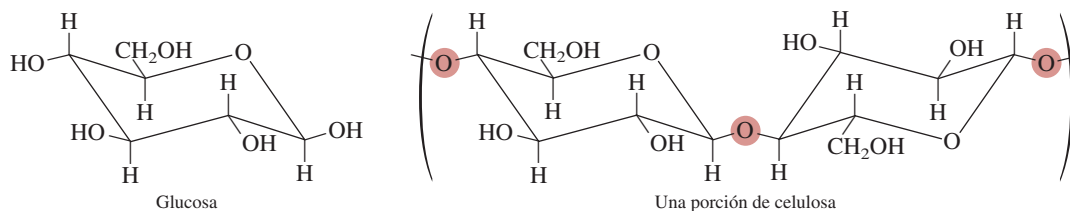
MISTERIO DE LA *química*

La descomposición de los papeles

Los bibliotecarios están preocupados por sus libros. Muchos de los libros antiguos de sus colecciones se desintegran poco a poco. De hecho, la situación es tan grave que cerca de un tercio de los libros de la Biblioteca del Congreso de Estados Unidos no puede utilizarse porque las hojas son demasiado frágiles. ¿Por qué se deterioran los libros?

Hasta finales del siglo XVIII, prácticamente todo el papel que se producía en el hemisferio occidental estaba compuesto por fibra de lino o algodón, las cuales son, en su mayor parte, celulosa. La celulosa es un polímero compuesto de unidades de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) unidas en una forma específica:

Glucosa

Una porción de celulosa

Conforme la demanda de papel creció, la pulpa de la madera sustituyó dichas fibras como fuente de celulosa. La pulpa de la madera también contiene lignina, un polímero orgánico que confiere rigidez al papel pero que se oxida con facilidad, con lo cual el papel se decolora. El papel hecho de pulpa de madera que no ha sido tratada para eliminar la lignina se utiliza para libros y periódicos cuya preservación no es importante.

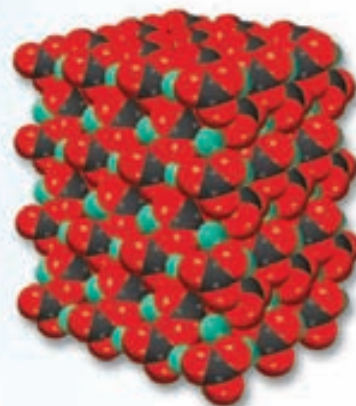
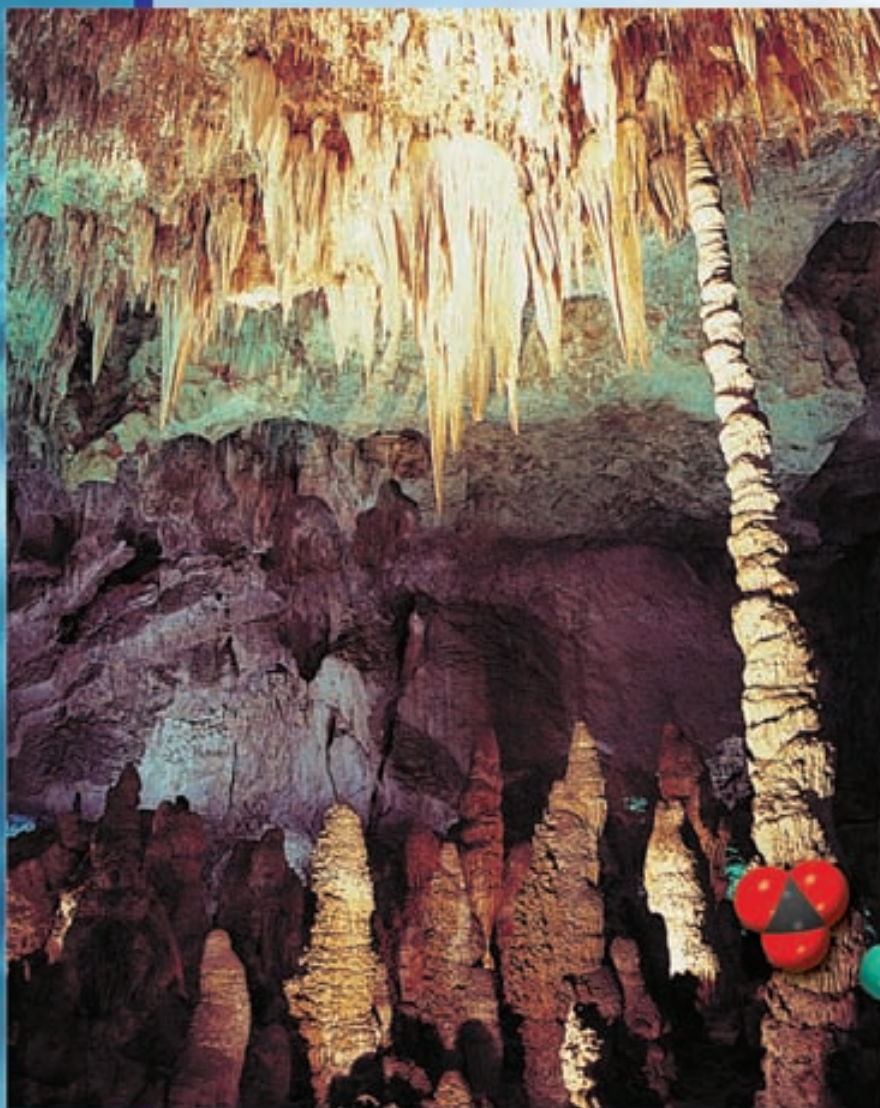
Otro problema con el papel hecho con pulpa de madera es la porosidad. Los pequeños orificios de la superficie del papel absorben la tinta de la imprenta y la expanden sobre un área mayor que la necesaria. Para evitar la expansión de la tinta, en algunos papeles se aplica un recubrimiento de sulfato de aluminio [$Al_2(SO_4)_3$] y una resina para sellar los orificios. Este proceso, denominado apresto, da como resultado una superficie suave. La diferencia entre los papeles que han recibido este tratamiento y los que no lo han recibido se percibe al tocar la superficie de un periódico y la de esta página. (O intente escribir en ellos con un plumín de punta especial.) Se eligió el sulfato de aluminio para el tratamiento porque es incoloro y barato. Debido a que el papel sin el tratamiento no se deshace, el sulfato de aluminio debe ser el responsable de su lento deterioro. Pero ¿cómo?

Indicios químicos

1. Cuando los libros que contienen papel "tratado" se almacenan en un ambiente muy húmedo, el $Al_2(SO_4)_3$ absorbe la humedad, lo que con el tiempo lleva a la producción de iones H^+. Los iones H^+ catalizan la hidrólisis de la celulosa atacando a los átomos de oxígeno de la celulosa que aparecen sombreados (vea el diagrama de la celulosa). La larga cadena de unidades de glucosa se rompe en unidades independientes, lo que da como resultado la desintegración del papel. Escriba las ecuaciones para la producción de iones H^+ a partir del $Al_2(SO_4)_3$.
2. Para prevenir la desintegración de los papeles, la solución obvia es tratarlos con una base. Sin embargo, tanto el NaOH (una base fuerte) como el NH_3 (una base débil), no son buenas elecciones. Sugiera cómo se podrían utilizar estas sustancias para neutralizar el ácido en el papel y describa sus inconvenientes.

Papel dañado por el ácido.

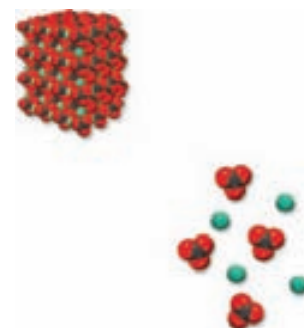
3. Después de muchas pruebas, los químicos han desarrollado un compuesto que estabiliza al papel: el dietilzinc [$Zn(C_2H_5)_2$]. El dietilzinc es volátil, por lo que puede rociarse sobre los libros. Reacciona con agua para formar óxido de zinc (ZnO) y etano gaseoso (C_2H_6). *a*) Escriba una ecuación para esta reacción. *b*) El ZnO es un óxido anfótero. ¿Cuál es su reacción con los iones H^+?
4. Una desventaja del dietilzinc es su alta inflamabilidad en el aire. Por tanto, se debe evitar la presencia de oxígeno cuando se aplica este compuesto. ¿Cómo se puede eliminar el oxígeno de un cuarto antes de rociar el dietilzinc sobre los estantes con libros en una biblioteca?
5. Actualmente, a los papeles se les da un tratamiento con dióxido de titanio (TiO_2), el cual, al igual que el ZnO, es un compuesto blanco no tóxico que previene la hidrólisis de la celulosa. ¿Cuál es la ventaja del TiO_2 sobre el ZnO?

Equilibrios ácido-base y equilibrios de solubilidad

Estalactitas parecidas a picos de hielo con crecimiento descendente y estalagmitas en forma de columna con crecimiento ascendente. Estas estructuras, que en su mayor parte son carbonato de calcio, pueden tardar miles de años en formarse. Los modelos muestran iones calcio, iones carbonato y carbonato de calcio.

Sumario

Avance del capítulo

- Continuaremos con el estudio de las propiedades y reacciones entre ácidos y bases que se comenzó en el capítulo 15, pero aquí consideraremos el efecto de los iones comunes sobre el grado de ionización de un ácido y, en consecuencia, sobre el pH de la disolución. (16.2)
- Después, ampliaremos el análisis para abarcar las disoluciones amortiguadoras, cuyo pH permanece inalterable cuando se les agregan pequeñas cantidades de ácidos y bases. (16.3)
- El estudio de la química de ácidos y bases lo concluimos con el examen más detallado de la valoración ácido-base. Aprenderemos a calcular el pH durante cualquier etapa de la valoración en la que tomen parte ácidos y bases fuertes, débiles, o ambas. Además, veremos cómo se utilizan los indicadores ácido-base para determinar el punto final de una valoración. (16.4 y 16.5)
- Luego exploraremos un tipo de equilibrio heterogéneo, el cual trata con la solubilidad de sustancias escasamente solubles. Aprenderemos a expresar la solubilidad de estas sustancias en términos del producto de solubilidad. Observaremos que los diferentes tipos de iones metálicos se pueden separar eficazmente mediante la adición de un anión adecuado dependiendo de sus distintos productos de solubilidad. (16.6 y 16.7)
- También veremos cómo ayuda el principio de Le Châtelier a explicar los efectos del ion común y del pH en la solubilidad. (16.8 y 16.9)
- Aprenderemos cómo la formación de iones complejos, que es un tipo de reacción ácido-base de Lewis, puede mejorar la solubilidad de un compuesto insoluble. (16.10)
- Por último, aplicaremos el principio de producto de solubilidad al análisis cualitativo, el cual consiste en la identificación de los iones en disolución. (16.11)

En el presente capítulo continuaremos con el estudio de las reacciones de los ácidos y las bases, el análisis de las valoraciones ácido-base y la acción de las disoluciones amortiguadoras. También estudiaremos otro tipo de equilibrio acuoso, el que se establece entre un compuesto ligeramente soluble y sus respectivos iones en disolución.

16.1 Comparación entre los equilibrios homogéneo y heterogéneo en disolución

En el capítulo 15 pudimos observar que los ácidos débiles y las bases débiles nunca se ionizan por completo en el agua. Por ejemplo, una disolución de un ácido débil en el equilibrio contiene tanto el ácido no ionizado como los iones H^+ y la base conjugada. No obstante, todas estas especies están disueltas, por lo que el sistema es un ejemplo de equilibrio homogéneo (vea el capítulo 14).

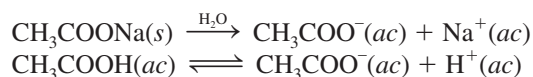
Existe otro tipo de reacción en equilibrio, que consideraremos en la segunda mitad de este capítulo, en la que se disuelven y precipitan sustancias ligeramente solubles. Tales procesos son ejemplos de equilibrios heterogéneos, es decir, los componentes de la reacción están presentes en más de una fase.

16.2 Efecto del ion común

Nuestro estudio de los procesos de ionización ácido-base e hidrólisis de sales, considerados en el capítulo 15, se restringió a disoluciones que contienen un solo soluto. Aquí analizaremos las propiedades ácido-base de disoluciones de dos solutos que contienen el mismo ion (catión o anión), denominado *ion común*.

El efecto del ion común es simplemente una aplicación del principio de Le Châtelier.

La presencia de un ion común suprime la ionización de un ácido débil o de una base débil. Por ejemplo, cuando el acetato de sodio y el ácido acético se disuelven en la misma disolución, se disocian y se ionizan formando iones CH_3COO^-:

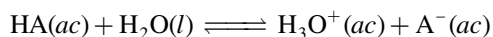
$$CH_3COONa(s) \xrightarrow{H_2O} CH_3COO^-(ac) + Na^+(ac)$$
$$CH_3COOH(ac) \rightleftharpoons CH_3COO^-(ac) + H^+(ac)$$

El CH_3COONa es un electrólito fuerte, por lo que se disocia por completo en la disolución, en tanto que el CH_3COOH es un ácido débil, y se ioniza sólo en parte. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, la adición de iones CH_3COO^- provenientes del CH_3COONa a una disolución de CH_3COOH suprime la ionización del ácido (es decir, desplaza el equilibrio hacia la izquierda), por lo que disminuye la concentración de iones hidrógeno. En consecuencia, una disolución que contenga CH_3COOH y CH_3COONa será *menos* ácida que aquella que sólo contenga CH_3COOH a la misma concentración. El desplazamiento del equilibrio de ionización del ácido acético se debe a los iones acetato de la sal. El CH_3COO^- es el ion común porque lo aportan tanto el CH_3COOH como el CH_3COONa.

El ***efecto del ion común*** es *el desplazamiento del equilibrio causado por la adición de un compuesto que tiene un ion común con la sustancia disuelta*. Este efecto tiene una función importante en la determinación del pH de una disolución y en la solubilidad de una sal poco soluble (que analizaremos después en este capítulo). En este apartado estudiaremos el efecto del ion común y su relación con el pH de una disolución. Conviene tener en cuenta que, a pesar de su nombre particular, el efecto del ion común es sólo un caso especial del principio de Le Châtelier.

Por ejemplo, en el caso del pH de una disolución que contiene un ácido débil, HA, y una sal soluble del ácido débil, como NaA, comenzamos por escribir

$$HA(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + A^-(ac)$$

o simplemente

$$HA(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + A^-(ac)$$

La constante de ionización K_a está dada por

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \tag{16.1}$$

Esta ecuación (16.1) se puede reorganizar como

$$[H^+] = \frac{K_a[HA]}{[A^-]}$$

Al tomar el logaritmo negativo de ambos lados de la ecuación tenemos

$$-\log\ [H^+] = -\log\ K_a - \log\frac{[HA]}{[A^-]}$$

o

$$-\log\ [H^+] = -\log\ K_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]}$$

De manera que

$$pH = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]} \qquad (16.2)$$

donde

$$pK_a = -\log K_a \qquad (16.3)$$

El valor de pK_a se relaciona con el de K_a al igual que el pH está relacionado con $[H^+]$. Recuerde que cuanto más fuerte sea el ácido (es decir, cuanto mayor sea el valor de K_a), menor será el valor de pK_a.

La ecuación (16.2) se conoce como *ecuación de Henderson-Hasselbalch*, cuya forma más general es

$$pH = pK_a + \log\frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]} \qquad (16.4)$$

Recuerde que pK_a es una constante, pero la proporción de los dos términos de concentración en la ecuación (16.4) depende de una disolución en particular.

En este ejemplo, HA es el ácido y A^- es la base conjugada, de tal modo que si conocemos el valor de K_a del ácido, las concentraciones de éste y de su sal, será posible calcular el pH de la disolución.

Es importante recordar que la ecuación de Henderson-Hasselbalch proviene de la expresión de la constante de equilibrio, y es válida sin que importe el origen de la base conjugada (es decir, puede provenir sólo del ácido o del ácido y de su sal).

En los problemas que involucran un efecto de ion común, por lo general se dan las concentraciones iniciales de un ácido débil HA y de su sal, como NaA. Podemos ignorar la ionización del ácido y la hidrólisis de la sal, siempre y cuando las concentraciones de dichas especies sean razonablemente altas ($\geq$ 0.1 *M*). Esta aproximación es válida porque HA es un ácido débil, y la magnitud de la hidrólisis del ion A^- casi siempre es muy pequeña. Además, la presencia de A^- (proveniente de NaA) suprime la ionización de HA, y éste, a su vez, suprime la hidrólisis de A^-. Por esta razón, suponemos que las concentraciones *iniciales* son iguales a las concentraciones de equilibrio tanto en la ecuación (16.1) como en la (16.4).

En el ejemplo 16.1 calculamos el pH de una disolución que tiene un ion común.

EJEMPLO 16.1

a) Calcule el pH de una disolución de CH_3COOH 0.20 *M*. *b*) ¿Cuál es el pH de una disolución que contiene tanto CH_3COOH 0.20 *M* como CH_3COONa 0.30 *M*? La K_a de CH_3COOH es 1.8×10^{-5}.

(*continúa*)

Estrategia *a*) Calculamos $[H^+]$ y por tanto el pH de la disolución siguiendo el mismo procedimiento del ejemplo 15.8 (p. 674). *b*) El CH_3COOH es un ácido débil ($CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$), y CH_3COONa es una sal soluble que está completamente disociada en disolución ($CH_3COONa \longrightarrow Na^+ + CH_3COO^-$). El ion común aquí es el ion acetato, CH_3COO^-. En el equilibrio, las principales especies en disolución son CH_3COOH, CH_3COO^-, Na^+, H^+ y H_2O. El ion Na^+ no tiene propiedades ácidas o básicas y se ignora la ionización del agua. Debido a que K_a es una constante de equilibrio, su valor es el mismo ya sea que sólo se tenga al ácido o una mezcla del ácido y su sal en disolución. Así, podemos calcular $[H^+]$ en el equilibrio y el pH si conocemos $[CH_3COOH]$ y $[CH_3COO^-]$ en el equilibrio.

Solución *a*) En este caso, los cambios son

	$CH_3COOH(ac)$	$\rightleftharpoons$ $H^+(ac)$	$+$ $CH_3COO^-(ac)$
Inicial (*M*):	0.20	0	0
Cambio (*M*):	$-x$	$+x$	$+x$
Equilibrio (*M*):	$0.20 - x$	x	x

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0.20 - x}$$

Suponiendo que $0.20 - x \approx 0.20$, obtenemos

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0.20 - x} \approx \frac{x^2}{0.20}$$

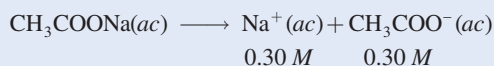
o

$$x = [H^+] = 1.9 \times 10^{-3}\, M$$

Por tanto,

$$pH = -\log\,(1.9 \times 10^{-3}) = 2.72$$

b) El acetato de sodio es un electrólito fuerte, de manera que se disocia por completo en disolución:

$$\underset{}{CH_3COONa(ac)} \longrightarrow \underset{0.30\,M}{Na^+(ac)} + \underset{0.30\,M}{CH_3COO^-(ac)}$$

Las concentraciones iniciales, cambios y concentraciones finales de las especies implicadas en el equilibrio son

	$CH_3COOH(ac)$	$\rightleftharpoons$ $H^+(ac)$	$+$ $CH_3COO^-(ac)$
Inicial (*M*):	0.20	0	0.30
Cambio (*M*):	$-x$	$+x$	$+x$
Equilibrio (*M*):	$0.20 - x$	x	$0.30 + x$

Con base en la ecuación (16.1)

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(0.30 + x)}{0.20 - x}$$

(*continúa*)

Suponiendo que $0.30 + x \approx 0.30$ y $0.20 - x \approx 0.20$ obtenemos

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(0.30 + x)}{0.20 - x} \approx \frac{(x)(0.30)}{0.20}$$

o

$$x = [H^+] = 1.2 \times 10^{-5}\, M$$

Por consiguiente,

$$\begin{aligned} pH &= -\log\ (H^+) \\ &= -\log\ (1.2 \times 10^{-5}) = 4.92 \end{aligned}$$

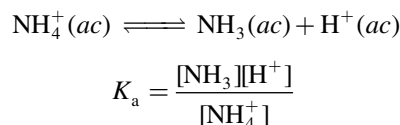
Verificación Al comparar los resultados en *a*) y *b*) podemos observar que cuando está presente el ion común (CH_3COO^-), de acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza de derecha a izquierda. Esta acción disminuye el grado de ionización del ácido débil. En consecuencia, se producen menos iones H^+ en *b*) y el pH de la disolución es mayor que en *a*). Como siempre, deberá verificar la validez de las suposiciones.

Problema similar: 16.5.

Ejercicio de práctica ¿Cuál es el pH de una disolución que contiene HCOOH 0.30 *M* y HCOOK 0.52 *M*? Compare su resultado con el pH de una disolución de HCOOH 0.30 *M*.

El efecto del ion común también se manifiesta en disoluciones de una base débil, como NH_3, y una sal de la base, como NH_4Cl. En el equilibrio

$$NH_4^+(ac) \rightleftharpoons NH_3(ac) + H^+(ac)$$

$$K_a = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]}$$

Podemos deducir la ecuación de Henderson-Hasselbalch para este sistema de la siguiente manera. Reorganice la ecuación anterior para obtener

$$[H^+] = \frac{K_a[NH_4^+]}{[NH_3]}$$

Aplicando el logaritmo negativo en ambos lados de la ecuación obtenemos

$$-\log[H^+] = -\log\ K_a - \log\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$$

$$-\log[H^+] = -\log\ K_a + \log\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

o

$$pH = pK_a + \log\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

Una disolución que contenga tanto NH_3 como su sal NH_4Cl será *menos* básica que una disolución que sólo contenga NH_3 a la misma concentración. El ion común NH_4^+ suprime la ionización de NH_3 en la disolución que contiene la base y la sal.

Cada 100 ml contienen hidrocloruro de dobutamina USP equivalente a 200 mg de dobutamina, 5 g de dextrosa hidratada USP, 5 mEq/L de bisulfuro de sodio añadido como estabilizador, pH ajustado con hidróxido de sodio, ácido clorhídrico pH 3.5 (2.5 a 5.5), o ambos, osmolaridad 266 mOsmol/L (calc), no pirógenico estéril, envase con una sola dosis. No deben agregarse medicamentos aditivos a esta dosis de disolución; aplicación intravenosa supervisada por un médico. Ver instrucciones. Advertencias: no debe usarse en

Los fluidos para inyección intravenosa deben incluir sistemas amortiguadores para mantener el pH sanguíneo adecuado.

16.3 Disoluciones amortiguadoras

Una ***disolución amortiguadora,*** regulador o tampón es *una disolución de 1) un ácido débil o una base débil y 2) su sal; es decir, ambos componentes deben estar presentes. La disolución tiene la capacidad de resistir los cambios del pH cuando se agregan pequeñas cantidades de*

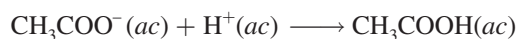
ácido o de base. Las disoluciones amortiguadoras son muy importantes en los sistemas químicos y biológicos. El pH en el cuerpo humano varía mucho de un fluido a otro; por ejemplo, el pH de la sangre está alrededor de 7.4, en tanto que el del jugo gástrico humano puede ser de 1.5. En gran parte, estos valores del pH, que son muy importantes para el funcionamiento adecuado de las enzimas y del balance de la presión osmótica, se mantienen por acción de los sistemas amortiguadores.

Una disolución amortiguadora debe contener una concentración relativamente grande de ácido para reaccionar con los iones OH^- que se le añadan; y también debe contener una concentración semejante de base para neutralizar los iones H^+ que se le agreguen. Además, los componentes ácidos y básicos del amortiguador no deben consumirse el uno al otro en una reacción de neutralización. Estos requerimientos se satisfacen con un par conjugado ácido-base, por ejemplo, un ácido débil y su base conjugada (suministrada por una sal) o una base débil y su ácido conjugado (suministrado por una sal).

Una disolución amortiguadora simple se puede preparar al mezclar cantidades molares semejantes de ácido acético (CH_3COOH) y de su sal acetato de sodio (CH_3COONa) en medio acuoso. Se supone que las concentraciones en el equilibrio del ácido y de la base conjugada (que proviene del CH_3COONa) son iguales a las concentraciones iniciales (vea la página 715). Una disolución que contenga estas dos sustancias tiene la capacidad de neutralizar un ácido o una base que se le agregue. El acetato de sodio, un electrólito fuerte, se disocia por completo en agua.

$$CH_3COONa(s) \xrightarrow{H_2O} CH_3COO^-(ac) + Na^+(ac)$$

Si se añade un ácido, la base conjugada CH_3COO^- del sistema amortiguador consumirá los iones H^+ de acuerdo con la ecuación

$$CH_3COO^-(ac) + H^+(ac) \longrightarrow CH_3COOH(ac)$$

Si se añade una base al sistema amortiguador, el ácido de éste neutraliza los iones OH^-:

$$CH_3COOH(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow CH_3COO^-(ac) + H_2O(l)$$

Como podemos observar, las dos reacciones que son típicas de este sistema amortiguador son idénticas a las del efecto del ion común descritas en el ejemplo 16.1. La *capacidad amortiguadora*, es decir, la efectividad de la disolución amortiguadora, depende de la cantidad de ácido y de base conjugada que tenga la disolución. Cuanto mayor sea esta cantidad, mayor será la capacidad amortiguadora.

Un sistema amortiguador suele representarse como sal-ácido o base conjugada-ácido. Así, el sistema amortiguador de acetato de sodio-ácido acético puede escribirse como CH_3COONa/CH_3COOH o como CH_3COO^-/CH_3COOH. La figura 16.1 ilustra la acción de este sistema amortiguador.

El ejemplo 16.2 muestra la diferencia entre un sistema amortiguador y una mezcla de ácido y sal que no funciona como tal.

a) *b*) *c*) *d*)

Figura 16.1 El indicador ácido-base azul de bromofenol (agregado a todas las disoluciones que se muestran) se utiliza para ilustrar la acción amortiguadora. El color del indicador es morado azuloso para un pH por encima de 4.6 y amarillo para un pH menor que 3.0. *a*) Disolución amortiguadora compuesta por 50 mL de CH_3COOH 0.1 *M* y 50 mL de CH_3COONa 0.1 *M*. La disolución tiene un pH de 4.7 y colorea el indicador de morado azuloso. *b*) Después de la adición de 40 mL de una disolución de HCl 0.1 *M* a la disolución en *a*), el color sigue siendo morado azuloso. *c*) Una disolución de 100 mL de CH_3COOH cuyo pH es de 4.7. *d*) Después de la adición de 6 gotas (aproximadamente 0.3 mL) de una disolución de HCl 0.1 *M*, el color se vuelve amarillo. Sin la acción amortiguadora, el pH de la disolución disminuye con rapidez a menos de 3.0 con la adición de HCl 0.1 *M*.

EJEMPLO 16.2

¿Cuál de las siguientes disoluciones pueden clasificarse como sistemas amortiguadores? *a*) KH_2PO_4/H_3PO_4, *b*) $NaClO_4/HClO_4$, *c*) C_5H_5N/C_5H_5NHCl (C_5H_5N es piridina; su K_b se proporciona en la tabla 15.4). Explique su respuesta.

Estrategia ¿Qué constituye un sistema amortiguador? ¿Cuál de las disoluciones anteriores contiene un ácido débil y su sal (que contiene la base conjugada débil)? ¿Cuál de las disoluciones anteriores contiene una base débil y su sal (que contiene el ácido conjugado débil)? ¿Por qué la base conjugada de un ácido fuerte no puede neutralizar un ácido agregado?

Solución El criterio para saber si se trata de un sistema amortiguador es que debe tener un ácido débil y su sal (que contiene la base conjugada débil) o una base débil y su sal (que contiene el ácido conjugado débil).

a) H_3PO_4 es un ácido débil, y su base conjugada, $H_2PO_4^-$ es una base débil (vea la tabla 15.5). Por tanto, se trata de un sistema amortiguador.

b) Como $HClO_4$ es un ácido fuerte, su base conjugada, ClO_4^- es una base extremadamente débil. Esto significa que el ion ClO_4^- no se combinará con el ion H^+ en disolución para formar $HClO_4$. Por consiguiente, el sistema no podrá actuar como sistema amortiguador.

c) Como muestra la tabla 5.4, C_5H_5N es una base débil y su ácido conjugado, $C_5H_5\overset{+}{N}H$ (el catión de la sal C_5H_5NHCl) es un ácido débil. Por consiguiente, se trata de un sistema amortiguador.

Problemas similares: 16.9, 16.10.

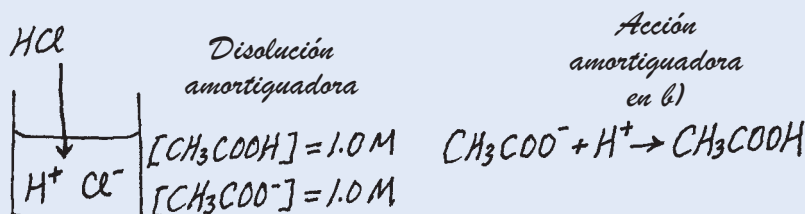
Ejercicio de práctica ¿Cuáles de los siguientes pares son sistemas amortiguadores? *a*) KF/HF, *b*) KBr/HBr, *c*) $Na_2CO_3/NaHCO_3$.

El efecto de una disolución amortiguadora sobre el pH se ilustra en el ejemplo 16.3.

EJEMPLO 16.3

a) Calcule el pH de un sistema amortiguador que contenga CH_3COOH 1.0 *M* y CH_3COONa 1.0 *M*. *b*) ¿Cuál es el pH del sistema amortiguador después de la adición de 0.10 mol de HCl gaseoso a 1 L de disolución? Suponga que el volumen de la disolución no cambia cuando se agrega HCl.

Estrategia *a*) El pH de un sistema amortiguador antes de la adición de HCl se puede calcular con el procedimiento descrito en el ejemplo 16.1, debido a que es similar al problema de ion común. El valor de K_a de CH_3COOH es 1.8×10^{-5} (vea la tabla 15.3). *b*) Es útil elaborar un diagrama de los cambios que ocurren en este caso.

HCl
Disolución amortiguadora
$[CH_3COOH] = 1.0\,M$
$[CH_3COO^-] = 1.0\,M$
H^+ Cl^-
Acción amortiguadora en *b*)
$CH_3COO^- + H^+ \rightarrow CH_3COOH$

Solución *a*) Las concentraciones de las especies en equilibrio se resumen de la siguiente manera:

	$CH_3COOH(ac)$ $\rightleftharpoons$	$H^+(ac)$ +	$CH_3COO^-(ac)$
Inicial (*M*):	1.0	0	1.0
Cambio (*M*):	$-x$	$+x$	$+x$
Equilibrio (*M*):	$1.0 - x$	x	$1.0 + x$

(*continúa*)

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(1.0 + x)}{(1.0 - x)}$$

Suponiendo que $1.0 + x \approx 1.0$ y $1.0 - x \approx 1.0$ obtenemos

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(1.0 + x)}{(1.0 - x)} \approx \frac{x(1.0)}{1.0}$$

Cuando las concentraciones del ácido y la base conjugada son las mismas, el pH del sistema amortiguador es igual al valor de pK_a del ácido.

o $$x = [H^+] = 1.8 \times 10^{-5}\ M$$

Así que, $$pH = -\log(1.8 \times 10^{-5}) = 4.74$$

b) Cuando se agrega HCl a la disolución los cambios iniciales son

	$HCl(ac)$ ⟶	$H^+(ac)$ +	$Cl^-(ac)$
Inicial (mol):	0.10	0	0
Cambio (mol):	–0.10	+0.10	+0.10
Final (mol):	0	0.10	0.10

El ion Cl^- es un ion espectador en la disolución debido a que es la base conjugada de un ácido fuerte.

Los iones H^+ proporcionados por el ácido fuerte HCl reaccionan completamente con la base conjugada del sistema amortiguador, la cual es CH_3COO^-. En este punto es más recomendable trabajar con moles que con molaridad. La razón es que en algunos casos el volumen de la disolución puede cambiar cuando se le agrega una sustancia. Un cambio en el volumen transformará la molaridad, pero no el número de moles. La reacción de neutralización se resume a continuación:

	$CH_3COO^-(ac)$ +	$H^+(ac)$ ⟶	$CH_3COOH(ac)$
Inicial (mol):	1.0	0.10	1.0
Cambio (mol):	–0.10	–0.10	+0.10
Final (mol):	0.90	0	1.1

Finalmente, para calcular el pH del sistema amortiguador después de la neutralización del ácido, se hace la conversión de nuevo a molaridad dividiendo los moles entre 1.0 L de disolución.

	$CH_3COOH(ac)$ ⇌	$H^+(ac)$ +	$CH_3COO^-(ac)$
Inicial (*M*):	1.1	0	0.90
Cambio (*M*):	$-x$	$+x$	$+x$
Equilibrio (*M*):	$1.1 - x$	x	$0.90 + x$

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(0.90 + x)}{(1.1 - x)}$$

Suponiendo que $0.90 + x \approx 0.90$ y $1.1 - x \approx 1.1$ obtenemos

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(0.90 + x)}{(1.1 - x)} \approx \frac{x(0.90)}{1.1}$$

o $$x = [H^+] = 2.2 \times 10^{-5}\ M$$

Por consiguiente, $$pH = -\log(2.2 \times 10^{-5}) = 4.66$$

(*continúa*)

Verificación El pH disminuye sólo en una pequeña cantidad con la adición de HCl. Esto coincide con la acción de una disolución amortiguadora.

Problema similar: 16.17.

Ejercicio de práctica Calcule el pH de un sistema amortiguador NH_3 0.30 *M*/NH_4Cl 0.36 *M*. ¿Cuál es el pH después de la adición de 20.0 mL de NaOH 0.050 *M* a 80.0 mL de disolución amortiguadora?

En la disolución amortiguadora examinada en el ejemplo 16.3, el pH disminuye (la disolución se hace más ácida) debido a la adición de HCl. Los cambios en la concentración de los iones H^+ también se comparan como sigue:

Antes de la adición de HCl: $[H^+] = 1.8 \times 10^{-5}\ M$
Después de la adición de HCl: $[H^+] = 2.2 \times 10^{-5}\ M$

Así, la concentración del ion H^+ aumenta por un factor de

$$\frac{2.2 \times 10^{-5}\ M}{1.8 \times 10^{-5}\ M} = 1.2$$

Para apreciar la eficacia del sistema amortiguador CH_3COONa/CH_3COOH, a continuación mostramos lo que sucedería si se añadieran 0.10 moles de HCl a 1 L de agua, para comparar el aumento en la concentración del ion H^+.

Antes de la adición de HCl: $[H^+] = 1.0 \times 10^{-7}\ M$
Después de la adición de HCl: $[H^+] = 0.10\ M$

Así, el HCl agregado hace que la concentración del ion H^+ aumente por un factor de

$$\frac{0.10\ M}{1.0 \times 10^{-7}\ M} = 1.0 \times 10^{6}$$

¡Un aumento de un millón de veces! Esta comparación muestra que una disolución amortiguadora adecuada puede mantener prácticamente constante la concentración del ion H^+ o el pH (figura 16.2).

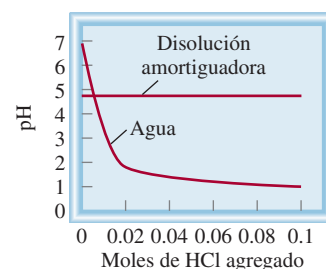



Figura 16.2 Comparación de los cambios en el pH cuando se agregan 0.10 moles de HCl al agua pura y a una disolución amortiguadora de acetato como se describe en el ejemplo 16.3.

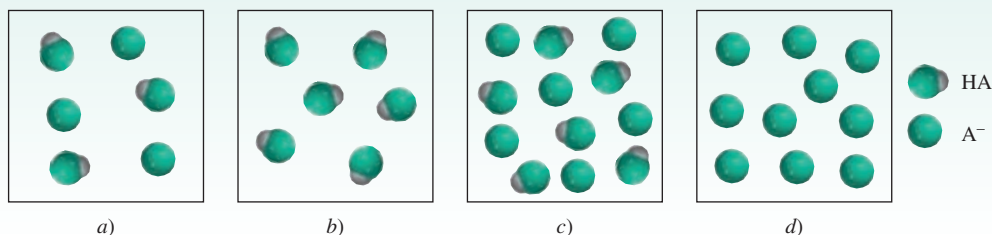
Revisión de conceptos

Los siguientes diagramas representan disoluciones que contienen un ácido débil HA y/o su sal de sodio NaA. ¿Cuál de las disoluciones puede actuar como amortiguador? ¿Qué disolución tiene la mayor capacidad amortiguadora? Los iones Na^+ y las moléculas de agua se omitieron con fines de claridad.

a)

b)

c)

d)

Preparación de una disolución amortiguadora con un pH específico

Suponga que deseamos preparar una disolución amortiguadora que tenga cierto pH. ¿Cómo lo haríamos? Según la ecuación (16.4), si las concentraciones molares del ácido y su base conjugada son más o menos iguales, es decir, si [ácido] ≈ [base conjugada], entonces

$$\log \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]} \approx 0$$

o bien

$$\text{pH} \approx \text{p}K_a$$

Así pues, para preparar una disolución amortiguadora trabajamos a la inversa. Primero seleccionamos un ácido débil con un pK_a muy cercano al pH deseado. En seguida, sustituimos los valores de pH y pK_a en la ecuación (16.4) para obtener la proporción [base conjugada]/[ácido]. Esta proporción se transforma en cantidades molares para preparar la disolución amortiguadora, como se muestra en el ejemplo 16.4.

EJEMPLO 16.4

Describa cómo prepararía un "amortiguador de fosfato" con un pH de aproximadamente 7.40.

Estrategia Para que un sistema amortiguador funcione con eficiencia, las concentraciones del componente ácido deben ser casi iguales a las de la base conjugada componente. De acuerdo con la ecuación (16.4), cuando el pH deseado sea cercano al valor de pK_a del ácido, es decir, cuando pH ≈ pK_a,

$$\log \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]} \approx 0$$

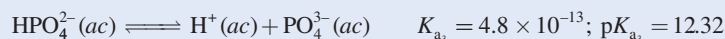
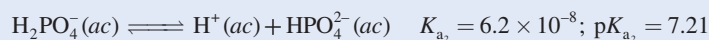
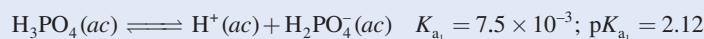
o

$$\frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]} \approx 1$$

Solución Debido a que el ácido fosfórico es un ácido triprótico, a continuación escribimos las tres etapas de ionización. Los valores de K_a se obtienen de la tabla 15.5 y los valores de pK_a se encuentran mediante la ecuación (16.3).

$$H_3PO_4(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + H_2PO_4^-(ac) \quad K_{a_1} = 7.5 \times 10^{-3};\ \text{p}K_{a_1} = 2.12$$

$$H_2PO_4^-(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + HPO_4^{2-}(ac) \quad K_{a_2} = 6.2 \times 10^{-8};\ \text{p}K_{a_2} = 7.21$$

$$HPO_4^{2-}(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + PO_4^{3-}(ac) \quad K_{a_3} = 4.8 \times 10^{-13};\ \text{p}K_{a_3} = 12.32$$

El más adecuado de los tres sistemas amortiguadores es $HPO_4^{2-}/H_2PO_4^-$, porque el valor de pK_a del ácido $H_2PO_4^-$ es el más próximo al pH deseado. A partir de la ecuación de Henderson-Hasselbalch escribimos

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]}$$

$$7.40 = 7.21 + \log \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$$

$$\log \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 0.19$$

(*continúa*)

Tomando el antilogaritmo obtenemos

$$\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 10^{0.19} = 1.5$$

Por tanto, una forma de preparar un amortiguador de fosfato con un pH de 7.40 consiste en disolver el hidrógeno fosfato de sodio (Na_2HPO_4) y el dihidrógeno fosfato de sodio (NaH_2PO_4) en una proporción de moles de 1.5:1.0 en agua. Por ejemplo, podemos disolver 1.5 moles de Na_2HPO_4 y 1.0 moles de NaH_2PO_4 en suficiente agua para obtener un litro de disolución.

Problemas similares: 16.19, 16.20.

Ejercicio de práctica ¿Cómo prepararía un litro de "amortiguador de bicarbonato" con un pH de 10.10? Se le proporciona ácido carbónico (H_2CO_3), hidrógeno carbonato de sodio ($NaHCO_3$) y carbonato de sodio (Na_2CO_3). Vea la tabla 15.5 para los valores de K_a.

La Química en acción de la página 724 muestra la importancia de los sistemas amortiguadores en el cuerpo humano.

16.4 Valoraciones ácido-base

Una vez estudiadas las disoluciones amortiguadoras, es posible revisar ahora con mayor detalle los aspectos cuantitativos de las valoraciones ácido-base que se describieron en la sección 4.6. Consideraremos tres tipos de reacciones: 1) valoraciones que incluyen un ácido fuerte y una base fuerte; 2) valoraciones que incluyen un ácido débil y una base fuerte, y 3) valoraciones que incluyen un ácido fuerte y una base débil. Las valoraciones en las que participan un ácido y una base débiles son más complicadas porque hay hidrólisis tanto del catión como del anión de la sal formada. Por esta razón, estas valoraciones no las abordaremos aquí. En la figura 16.3 se muestra el equipo necesario para medir el pH durante el transcurso de una valoración.

Valoraciones ácido fuerte-base fuerte

La reacción entre el HCl, un ácido fuerte, y el NaOH, una base fuerte, se representa por

$$NaOH(ac) + HCl(ac) \longrightarrow NaCl(ac) + H_2O(l)$$

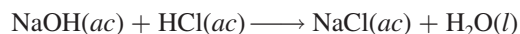



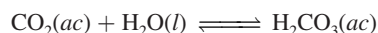
Figura 16.3 Medidor del pH que se utiliza para vigilar una valoración ácido-base.

QUÍMICA *en acción*

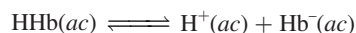
Mantenimiento del pH de la sangre

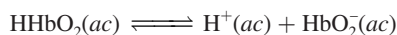
Todos los animales superiores necesitan un sistema circulatorio que transporte combustible y oxígeno para llevar a cabo los procesos vitales del organismo y eliminar desechos. En el cuerpo humano este importante intercambio tiene lugar en el fluido versátil conocido como sangre, del cual hay aproximadamente cinco litros (10.6 pintas) en un adulto promedio. La sangre que circula en la profundidad de los tejidos transporta oxígeno y nutrientes para mantener las células con vida, y elimina el dióxido de carbono y otros materiales de desecho. La naturaleza ha proporcionado un método muy eficaz para distribuir el oxígeno y eliminar el dióxido de carbono gracias a los sistemas amortiguadores.

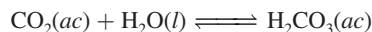
La sangre es un sistema sumamente complejo, pero para los fines de este libro es necesario observar sólo dos componentes esenciales: el plasma sanguíneo y los glóbulos rojos, llamados *eritrocitos*. El plasma sanguíneo contiene muchos compuestos, entre los que se encuentran las proteínas, los iones metálicos y los fosfatos inorgánicos. Los eritrocitos contienen moléculas de hemoglobina, así como la enzima *anhidrasa carbónica*, la cual cataliza tanto la formación de ácido carbónico (H_2CO_3) como su descomposición:

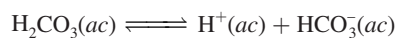
$$CO_2(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(ac)$$

Las sustancias localizadas en el interior de los eritrocitos están protegidas del fluido extracelular (plasma sanguíneo) mediante una membrana celular que permite que sólo ciertas moléculas pasen a través de ella.

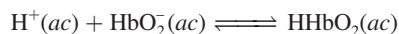
El pH del plasma sanguíneo se mantiene alrededor de 7.40 mediante varios sistemas amortiguadores, el más importante de los cuales es el sistema HCO_3^-/H_2CO_3. En el eritrocito, donde el pH es de 7.25, los principales sistemas amortiguadores son HCO_3^-/H_2CO_3 y la hemoglobina. La molécula de hemoglobina es una compleja molécula de proteína (masa molar de 65 000 g), que contiene varios protones ionizables. A grandes rasgos se puede tratar como ácido monoprótico del tipo HHb:

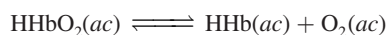
$$HHb(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + Hb^-(ac)$$

donde HHb representa la molécula de hemoglobina y Hb^- la base conjugada de HHb. La oxihemoglobina ($HHbO_2$), formada por la combinación de oxígeno con hemoglobina, es un ácido más fuerte que HHb:

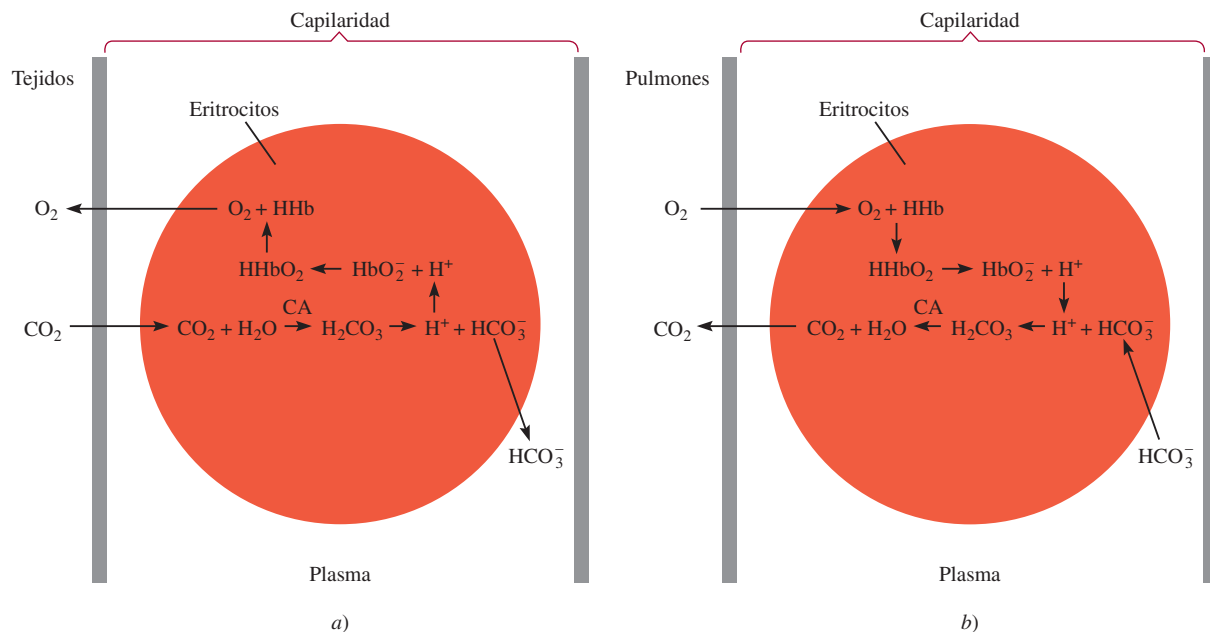
$$HHbO_2(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + HbO_2^-(ac)$$

Como lo muestra la figura de la página 725, el dióxido de carbono producido por los procesos metabólicos se difunde dentro del eritrocito, donde rápidamente se convierte en H_2CO_3 mediante la acción de la anhidrasa carbónica:

$$CO_2(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(ac)$$

La ionización del ácido carbónico

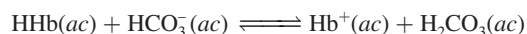
$$H_2CO_3(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + HCO_3^-(ac)$$

tiene dos importantes consecuencias. En primer lugar, el ion bicarbonato se difunde hacia afuera del eritrocito; entonces, el plasma sanguíneo lo transporta a los pulmones. Éste es el principal mecanismo para eliminar el dióxido de carbono. En segundo lugar, los iones H^+ desplazan el equilibrio a favor de la molécula de oxihemoglobina no ionizada:

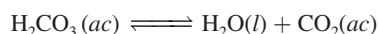
$$H^+(ac) + HbO_2^-(ac) \rightleftharpoons HHbO_2(ac)$$

Debido a que $HHbO_2$ libera oxígeno con más rapidez que su base conjugada (HbO_2^-), la formación del ácido promueve la siguiente reacción de izquierda a derecha:

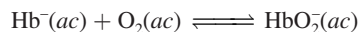
$$HHbO_2(ac) \rightleftharpoons HHb(ac) + O_2(ac)$$

Las moléculas de O_2 se difunden fuera del eritrocito y las recogen otras células para llevar a cabo el metabolismo.

Micrografía electrónica de los glóbulos rojos de la sangre en una pequeña ramificación arterial.

La sangre transporta y libera el dióxido de carbono y el oxígeno. *a*) La presión parcial del CO_2 es más alta en los tejidos metabólicos que en el plasma. Por tanto, se difunde hacia los capilares sanguíneos y después hacia el interior de los eritrocitos. Ahí, se convierte en ácido carbónico mediante la enzima anhidrasa carbónica (CA, por sus siglas en inglés). Entonces, los protones proporcionados por el ácido carbónico se combinan con los aniones HbO_2^- para formar $HHbO_2$, el cual finalmente se disociará en HHb y O_2. Debido a que la presión parcial del O_2 es mayor en los eritrocitos que en los tejidos, las moléculas de oxígeno se difunden hacia el exterior de los eritrocitos y después hacia el interior de los tejidos. Los iones bicarbonato también se difunden fuera de los eritrocitos y son transportados por el plasma hacia los pulmones. *b*) En los pulmones, los procesos se invierten con exactitud. Las moléculas de oxígeno en los pulmones, donde tienen una presión parcial más alta, se difunden hacia el interior de los eritrocitos. Ahí se combinan con HHb para formar $HHbO_2$. Los protones proporcionados por $HHbO_2$ se combinan con los iones bicarbonato difundidos en el interior de los eritrocitos del plasma para formar ácido carbónico. En presencia de la anhidrasa carbónica, el ácido carbónico se convierte en H_2O y CO_2. Entonces, el CO_2 se difunde hacia afuera de los eritrocitos y al interior de los pulmones, donde se exhala.

Cuando la sangre venosa regresa a los pulmones, los procesos antes mencionados se invierten. Los iones bicarbonato ahora se difunden en el interior del eritrocito, donde reaccionan con la hemoglobina para formar ácido carbónico:

$$\text{HHb}(ac) + \text{HCO}_3^-(ac) \rightleftharpoons \text{Hb}^+(ac) + \text{H}_2\text{CO}_3(ac)$$

La mayor parte del ácido entonces se convierte a CO_2 mediante la anhidrasa carbónica:

$$\text{H}_2\text{CO}_3(ac) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(l) + \text{CO}_2(ac)$$

El dióxido de carbono se difunde hacia los pulmones y finalmente se exhala. La formación de iones Hb^- (debida a la reacción entre HHb y HCO_3^- que se muestra en la columna izquierda) también favorece la captación del oxígeno en los pulmones

$$\text{Hb}^-(ac) + \text{O}_2(ac) \rightleftharpoons \text{HbO}_2^-(ac)$$

ya que Hb^- tiene una afinidad mayor con el oxígeno que HHb.

Cuando la sangre arterial regresa a los tejidos del cuerpo, el ciclo completo se repite.

Volumen de NaOH agregado (mL)	pH
0.0	1.00
5.0	1.18
10.0	1.37
15.0	1.60
20.0	1.95
22.0	2.20
24.0	2.69
25.0	7.00
26.0	11.29
28.0	11.75
30.0	11.96
35.0	12.22
40.0	12.36
45.0	12.46
50.0	12.52

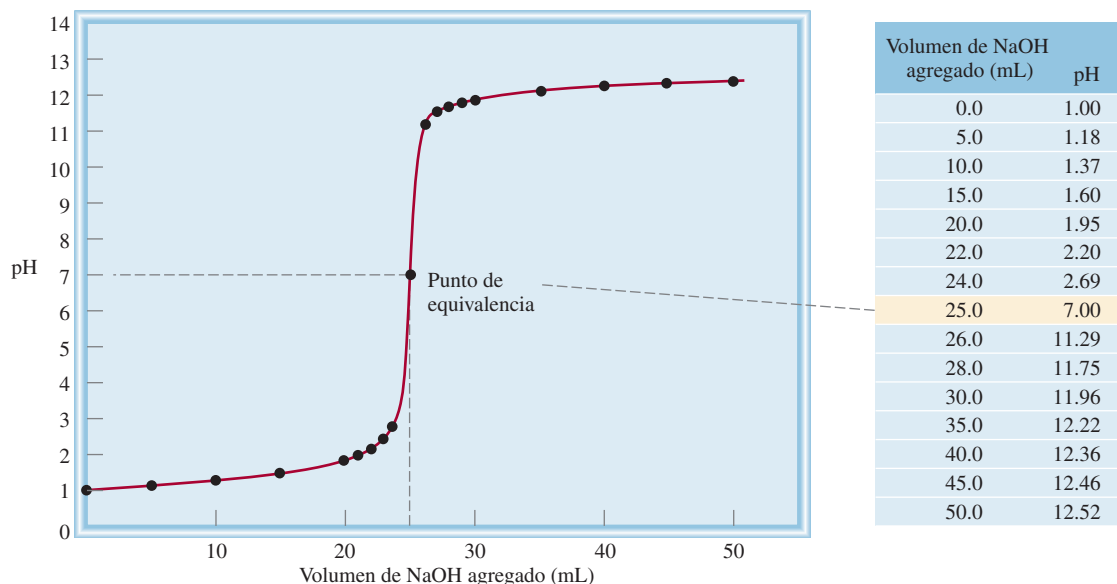
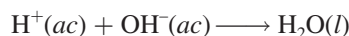



Figura 16.4 Perfil del pH de una valoración de ácido fuerte-base fuerte. Una disolución de NaOH 0.100 *M* en una bureta se agrega a 25.0 mL de una disolución de HCl 0.100 *M* en un matraz Erlenmeyer (vea figura 4.21). En ocasiones, esta curva se denomina curva de valoración o de titulación.

o, en función de la ecuación iónica neta,

$$H^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O(l)$$

Suponga que se agrega una disolución de NaOH 0.100 *M* (desde una bureta) a un matraz Erlenmeyer que contiene 25 mL de HCl 0.100 *M*. Por comodidad, utilizaremos sólo tres cifras significativas para volumen y concentración y dos cifras significativas para el pH. En la figura 16.4 se muestra el perfil del pH de la valoración (también conocido como curva de valoración o titulación). Antes de agregar NaOH, el pH de la disolución ácida está dado por –log (0.100), o 1.00. Cuando se agrega NaOH, al principio el pH aumenta muy lento. Sin embargo, cerca del punto de equivalencia, el pH comienza a aumentar más rápido y en el punto de equivalencia (es decir, el punto en el cual han reaccionado cantidades equimolares del ácido y de la base), la curva sube casi verticalmente. En una valoración entre un ácido fuerte y una base fuerte, las concentraciones de los iones hidrógeno e hidroxilo son muy pequeñas en el punto de equivalencia (alrededor de 1×10^{-7} *M*); por consiguiente, la adición de una sola gota de la base puede ocasionar un gran incremento de $[OH^-]$ y del pH de la disolución. Más allá del punto de equivalencia, el pH vuelve a aumentar lentamente con la adición de NaOH.

Es posible calcular el pH de la disolución en cada punto de la valoración. Aquí se muestran tres cálculos:

1. *Después de la adición de 10.0 mL de NaOH 0.100 M a 25.0 mL de HCl 0.100 M*. El volumen total de la disolución es de 35.0 mL. El número de moles de NaOH en 10.0 mL es

$$10.0 \text{ mL} \times \frac{0.100 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L NaOH}} \times \frac{1 \text{ L}}{1\,000 \text{ mL}} = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Una manera rápida de calcular el número de moles de NaOH es escribir

$$10.0 \text{ mL} \times \frac{0.100 \text{ mol}}{1\,000 \text{ mL}} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

El número de moles de HCl presentes inicialmente en 25.0 mL de disolución es

$$25.0 \text{ mL} \times \frac{0.100 \text{ mol HCl}}{1 \text{ L HCl}} \times \frac{1 \text{ L}}{1\,000 \text{ mL}} = 2.50 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Así, la cantidad de HCl restante después de la neutralización parcial es $(2.50 \times 10^{-3}) - (1.00 \times 10^{-3})$, o 1.50×10^{-3} moles. Después, la concentración de los iones H^+ en 35.0 mL de disolución se encuentra de la siguiente manera:

Recuerde que 1 mol de NaOH = 1 mol de HCl.

$$\frac{1.50 \times 10^{-3} \text{ mol HCl}}{35.0 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0.0429 \text{ mol HCl/L}$$
$$= 0.0429\ M \text{ HCl}$$

Por tanto, $[H^+] = 0.0429\ M$, y el pH de la disolución es

$$\text{pH} = -\log 0.0429 = 1.37$$

2. *Después de la adición de 25.0 mL de NaOH 0.100 M a 25.0 mL de HCl 0.100 M*. Éste es un cálculo simple porque implica una reacción de neutralización completa y la sal (NaCl) no experimenta hidrólisis. En el punto de equivalencia, $[H^+] = [OH^-] = 1.00 \times 10^{-7}\ M$ y el pH de la disolución es de 7.00.

Ni Na^+ ni Cl^- se hidrolizan.

3. *Después de la adición de 35.0 mL de NaOH 0.100 M a 25.0 mL de HCl 0.100 M*. El volumen total de la disolución es ahora de 60.0 mL. El número de moles de NaOH agregados es

$$35.0 \text{ mL} \times \frac{0.100 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L NaOH}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 3.50 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

El número de moles de HCl en 25.0 mL de disolución es de 2.50×10^{-3} moles. Tras la neutralización completa de HCl, la cantidad remanente de NaOH es de $(3.50 \times 10^{-3}) - (2.50 \times 10^{-3})$, o 1.00×10^{-3} moles. La concentración de NaOH en 60.0 mL de disolución es

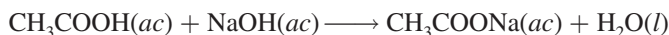
$$\frac{1.00 \times 10^{-3} \text{ mol NaOH}}{60.0 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0.0167 \text{ mol NaOH/L}$$
$$= 0.0167\ M \text{ NaOH}$$

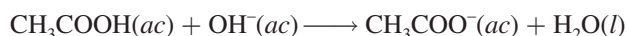
Así, $[OH^-] = 0.0167\ M$ y pOH = –log 0.0167 = 1.78. De modo que el pH de la disolución es

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 14.00 - \text{pOH} \\ &= 14.00 - 1.78 \\ &= 12.22 \end{aligned}$$

Valoraciones ácido débil-base fuerte

Considere la reacción de neutralización entre el ácido acético (un ácido débil) y el hidróxido de sodio (una base fuerte):

$$CH_3COOH(ac) + NaOH(ac) \longrightarrow CH_3COONa(ac) + H_2O(l)$$

Esta ecuación se reduce a

$$CH_3COOH(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow CH_3COO^-(ac) + H_2O(l)$$

El ion acetato se hidroliza en la siguiente forma:

$$CH_3COO^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3COOH(ac) + OH^-(ac)$$

Volumen de NaOH agregado (mL)	pH
0.0	2.87
5.0	4.14
10.0	4.57
15.0	4.92
20.0	5.35
22.0	5.61
24.0	6.12
25.0	8.72
26.0	10.29
28.0	11.75
30.0	11.96
35.0	12.22
40.0	12.36
45.0	12.46
50.0	12.52

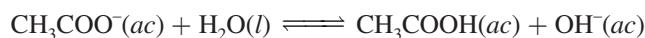
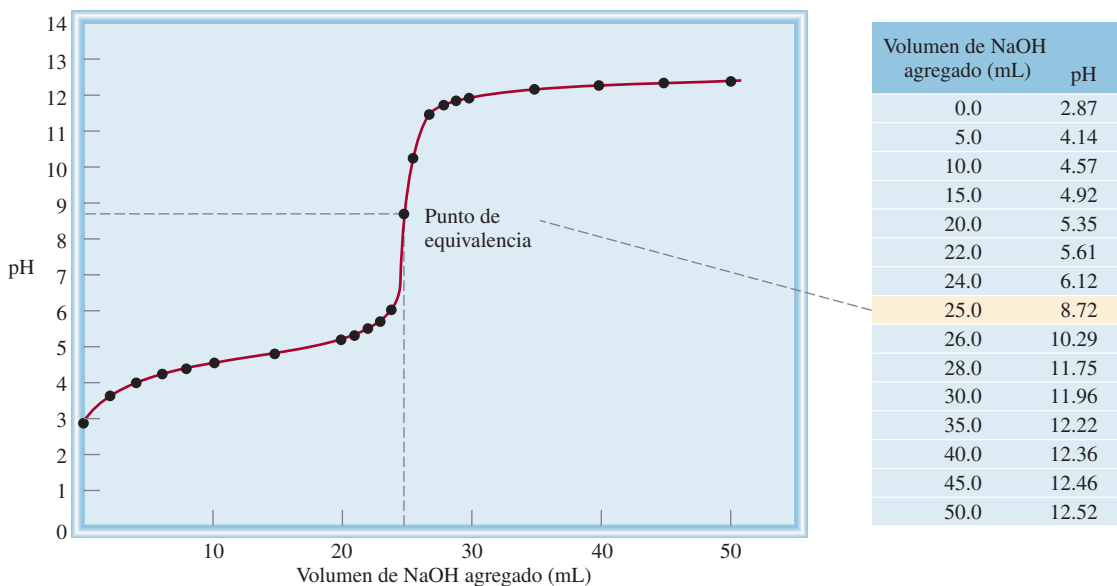



Figura 16.5 Perfil del pH de una valoración ácido débil-base fuerte. Una disolución de NaOH 0.100 *M* en una bureta se agrega a 25.0 mL de una disolución de CH_3COOH 0.100 *M* en un matraz Erlenmeyer. Debido a la hidrólisis de la sal formada, el pH en el punto de equivalencia es mayor que 7.

Por tanto, en el punto de equivalencia, cuando sólo hay acetato de sodio, el pH será *mayor que* 7 debido al exceso de iones OH^- formados (figura 16.5). Esta situación es semejante a la hidrólisis del acetato de sodio, CH_3COONa (vea la página 690).

El ejemplo 16.5 es una valoración de un ácido débil con una base fuerte.

EJEMPLO 16.5

Calcule el pH en la valoración de 25.0 mL de ácido acético 0.100 *M* por hidróxido de sodio después de la adición a la disolución ácida de: *a*) 10.0 mL de NaOH 0.100 *M*, *b*) 25.0 mL de NaOH 0.100 *M*, *c*) 35.0 mL de NaOH 0.100 *M*.

Estrategia La reacción entre CH_3COOH y NaOH es

$$CH_3COOH(ac) + NaOH(ac) \longrightarrow CH_3COONa(ac) + H_2O(l)$$

Podemos ver que 1 mol $CH_3COOH \simeq$ 1 mol NaOH. Por tanto, en cada etapa de valoración podemos calcular el número de moles de la base que reacciona con el ácido, y el pH de la disolución se determina mediante el ácido excedente o la base restante. Sin embargo, en el punto de equivalencia la neutralización está completa y el pH de la disolución dependerá de la extensión de la hidrólisis de la sal formada, que es CH_3COONa.

Solución *a*) El número de moles de NaOH en 10.0 mL es

$$10.0\text{ mL} \times \frac{0.100\text{ mol NaOH}}{1\text{ L NaOH disol}} \times \frac{1\text{ L}}{1\,000\text{ mL}} = 1.00 \times 10^{-3}\text{ mol}$$

El número de moles de CH_3COOH originalmente presentes en 25.0 mL de disolución es

$$25.0\text{ mL} \times \frac{0.100\text{ mol }CH_3COOH}{1\text{ L }CH_3COOH\text{ disol}} \times \frac{1\text{ L}}{1\,000\text{ mL}} = 2.50 \times 10^{-3}\text{ mol}$$

(*continúa*)

Trabajamos con moles en este punto debido a que cuando dos disoluciones se mezclan, el volumen de la disolución aumenta. Al incrementarse el volumen, la molaridad cambiará, pero el número de moles permanecerá inalterable. Los cambios en el número de moles se resumen a continuación:

	$CH_3COOH(ac)$	+ $NaOH(ac)$ ⟶	$CH_3COONa(ac)$ + $H_2O(l)$
Inicial (mol):	2.50×10^{-3}	1.00×10^{-3}	0
Cambio (mol):	-1.00×10^{-3}	-1.00×10^{-3}	$+1.00 \times 10^{-3}$
Final (mol):	1.50×10^{-3}	0	1.00×10^{-3}

En esta etapa tenemos un sistema amortiguador compuesto por CH_3COOH y CH_3COO^- (a partir de la sal, CH_3COONa). Para calcular el pH de la disolución escribimos

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$[H^+] = \frac{[CH_3COOH]K_a}{[CH_3COO^-]}$$

$$= \frac{(1.50 \times 10^{-3})(1.8 \times 10^{-5})}{1.00 \times 10^{-3}} = 2.7 \times 10^{-5}\ M$$

Como el volumen de la disolución es el mismo para CH_3COOH que para CH_3COO^- (35 mL), el cociente del número de moles presentes es igual al cociente de sus concentraciones molares.

Por tanto, $\mathrm{pH} = -\log(2.7 \times 10^{-5}) = 4.57$

b) Estas cantidades (es decir, 25.0 mL de NaOH 0.100 *M* en reacción con 25.0 mL de CH_3COOH 0.100 *M*) corresponden al punto de equivalencia. El número de moles de NaOH en 25.0 mL de disolución es

$$25.0\ \text{mL} \times \frac{0.100\ \text{mol NaOH}}{1\ \text{L NaOH disol}} \times \frac{1\ \text{L}}{1000\ \text{mL}} = 2.50 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

Los cambios en el número de moles se resumen a continuación:

	$CH_3COOH(ac)$	+ $NaOH(ac)$ ⟶	$CH_3COONa(ac)$ + $H_2O(l)$
Inicial (mol):	2.50×10^{-3}	2.50×10^{-3}	0
Cambio (mol):	-2.50×10^{-3}	-2.50×10^{-3}	$+2.50 \times 10^{-3}$
Final (mol):	0	0	2.50×10^{-3}

En el punto de equivalencia, las concentraciones tanto del ácido como de la base son cero. El volumen total es (25.0 + 25.0) mL o 50.0 mL, de manera que la concentración de la sal es

$$[CH_3COONa] = \frac{2.50 \times 10^{-3}\ \text{mol}}{50.0\ \text{mL}} \times \frac{1000\ \text{mL}}{1\ \text{L}}$$

$$= 0.0500\ \text{mol/L} = 0.0500\ M$$

El siguiente paso es calcular el pH de la disolución que resulta de la hidrólisis de los iones CH_3COO^-. Siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 15.13 y una vez que se ha encontrado la constante de ionización de la base (K_b) para CH_3COO^- en la tabla 15.3, escribimos

$$K_b = 5.6 \times 10^{-10} = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{x^2}{0.0500 - x}$$

$$x = [OH^-] = 5.3 \times 10^{-6}\ M,\ \mathrm{pH} = 8.72$$

c) Después de la adición de 35.0 mL de NaOH, la disolución ha pasado por mucho el punto de equivalencia. El número de moles de NaOH originalmente presente es

$$35.0\ \text{mL} \times \frac{0.100\ \text{mol NaOH}}{1\ \text{L NaOH disol}} \times \frac{1\ \text{L}}{1000\ \text{mL}} = 3.50 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

(*continúa*)

Los cambios en el número de moles se resumen a continuación

	$CH_3COOH(ac)$ +	$NaOH(ac)$ ⟶	$CH_3COONa(ac) + H_2O(l)$
Inicial (mol):	2.50×10^{-3}	3.50×10^{-3}	0
Cambio (mol):	-2.50×10^{-3}	-2.50×10^{-3}	$+2.50 \times 10^{-3}$
Final (mol):	0	1.00×10^{-3}	2.50×10^{-3}

En esta etapa tenemos dos especies en disolución que son responsables de convertir la disolución en básica: OH^- y CH_3COO^- (de CH_3COONa). Sin embargo, como OH^- es una base mucho más fuerte que CH_3COO^-, podemos ignorar con seguridad la hidrólisis de los iones CH_3COO^- y calcular el pH de la disolución utilizando sólo la concentración de iones OH^-. El volumen total de las disoluciones combinadas es (25.0 + 35.0) mL o 60.0 mL, de manera que la concentración de OH^- la calculamos como sigue:

$$[OH^-] = \frac{1.00 \times 10^{-3}\ \text{mol}}{60.0\ \text{mL}} \times \frac{1\,000\ \text{mL}}{1\ \text{L}}$$
$$= 0.0167\ \text{mol/L} = 0.0167\ M$$

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log\ 0.0167 = 1.78$$
$$pH = 14.00 - 1.78 = 12.22$$

Problema similar: 16.33.

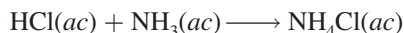
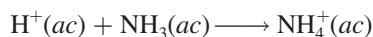
Ejercicio de práctica Exactamente 100 mL de ácido nitroso (HNO_2) 0.10 *M* se valoran con una disolución de NaOH 0.10 *M*. Calcule el pH para: *a*) la disolución inicial, *b*) el punto en el que se han agregado 80 mL de base, *c*) el punto de equivalencia, *d*) el punto al cual se han agregado 105 mL de base.

Valoraciones ácido fuerte-base débil

Considere la valoración de HCl, un ácido fuerte, con NH_3, una base débil:

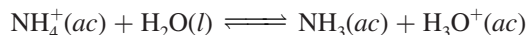
$$HCl(ac) + NH_3(ac) \longrightarrow NH_4Cl(ac)$$

o simplemente

$$H^+(ac) + NH_3(ac) \longrightarrow NH_4^+(ac)$$

El pH en el punto de equivalencia es *menor que* 7 debido a la hidrólisis del ion NH_4^+:

$$NH_4^+(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(ac) + H_3O^+(ac)$$

o simplemente

$$NH_4^+(ac) \rightleftharpoons NH_3(ac) + H^+(ac)$$

Debido a que la disolución acuosa de amoniaco es volátil, es más conveniente añadir el ácido clorhídrico desde la bureta a la disolución de amoniaco. En la figura 16.6 se muestra la curva de valoración para este experimento.

EJEMPLO 16.6

Calcule el pH en el punto de equivalencia cuando 25.0 mL de NH_3 0.100 *M* se valoran mediante una disolución de HCl 0.100 *M*.

Estrategia La reacción entre NH_3 y HCl es

$$NH_3(ac) + HCl(ac) \longrightarrow NH_4Cl(ac)$$

(*continúa*)

Volumen de HCl agregado (mL)	pH
0.0	11.13
5.0	9.86
10.0	9.44
15.0	9.08
20.0	8.66
22.0	8.39
24.0	7.88
25.0	5.28
26.0	2.70
28.0	2.22
30.0	2.00
35.0	1.70
40.0	1.52
45.0	1.40
50.0	1.30

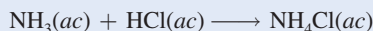
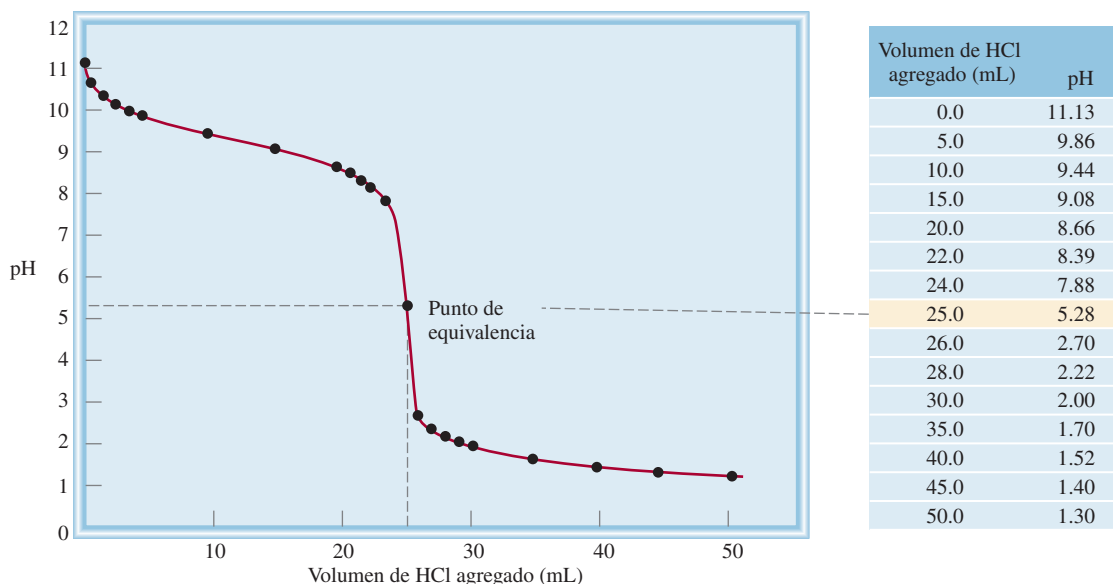



Figura 16.6 Perfil del pH de una valoración ácido fuerte-base débil. Una disolución de HCl 0.100 *M* en una bureta se agrega a 25.0 mL de una disolución de NH_3 0.100 *M* en un matraz Erlenmeyer. Como resultado de la hidrólisis de la sal, el pH en el punto de equivalencia está por debajo de 7.

Podemos ver que 1 mol de $NH_3 \simeq$ 1 mol de HCl. En el punto de equivalencia, las principales especies en disolución son la sal NH_4Cl (disociada en iones NH_4^+ y Cl^-) y H_2O. Primero, determinamos la concentración de NH_4Cl formado. Después, calculamos el pH como resultado de la hidrólisis del ion NH_4^+. El ion Cl^-, que es la base conjugada de un ácido fuerte HCl, no reacciona con agua. Como es costumbre ignoramos la ionización del agua.

Solución El número de moles de NH_3 0.100 *M* en 25.0 mL de disolución es

$$25.0\text{ mL} \times \frac{0.100\text{ mol NH}_3}{1\text{ L NH}_3} \times \frac{1\text{ L}}{1\,000\text{ mL}} = 2.50 \times 10^{-3}\text{ mol}$$

En el punto de equivalencia el número de moles de HCl agregado es igual al número de moles de NH_3. Los cambios en el número de moles se resumen a continuación:

	$NH_3(ac)$	+ $HCl(ac)$	$\longrightarrow$ $NH_4Cl(ac)$
Inicial (mol):	2.50×10^{-3}	2.50×10^{-3}	0
Cambio (mol):	-2.50×10^{-3}	-2.50×10^{-3}	$+2.50 \times 10^{-3}$
Final (mol):	0	0	2.50×10^{-3}

En el punto de equivalencia, las concentraciones tanto del ácido como de la base son cero. El volumen total es (25.0 + 25.0) mL, o 50.0 mL, de manera que la concentración de la sal es

$$[NH_4Cl] = \frac{2.50 \times 10^{-3}\text{ mol}}{50.0\text{ mL}} \times \frac{1000\text{ mL}}{1\text{ L}}$$
$$= 0.0500\text{ mol/L} = 0.0500\ M$$

El pH de la disolución en el punto de equivalencia está determinado por la hidrólisis de los iones NH_4^+. Seguimos el procedimiento de la página 690.

(*continúa*)

Paso 1: Representamos la hidrólisis del catión NH_4^+, y se establece que x sea la concentración de los iones H^+ y del NH_3 en el equilibrio, en mol/L:

	$NH_4^+(ac)$	$\rightleftharpoons$	$NH_3(ac)$	+	$H^+(ac)$
Inicial (M):	0.0500		0.000		0.000
Cambio (M):	$-x$		$+x$		$+x$
Equilibrio (M):	$(0.0500 - x)$		x		x

Paso 2: Con base en la tabla 15.4 obtenemos K_a para NH_4^+:

$$K_a = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]}$$

$$5.6 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0.0500 - x}$$

Siempre verifique la validez de la aproximación.

Aplicando la aproximación $0.0500 - x \approx 0.0500$, tenemos

$$5.6 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0.0500 - x} \approx \frac{x^2}{0.0500}$$

$$x = 5.3 \times 10^{-6}\ M$$

Por tanto, el pH está dado por

$$\text{pH} = -\log(5.3 \times 10^{-6})$$

$$= 5.28$$

Verificación Observe que el pH de la disolución es ácido. Es lo que se esperaría de la hidrólisis del ion amonio.

Problema similar: 16.31.

Ejercicio de práctica Calcule el pH en el punto de equivalencia para la valoración de 50 mL de metilamina 0.10 M (vea la tabla 15.4) con una disolución de HCl 0.20 M.

16.5 Indicadores ácido-base

Como hemos visto, el punto de equivalencia es el punto en el que el número de moles de iones OH^- añadidos a una disolución es igual al número de moles de iones H^+ presentes inicialmente. Para determinar el punto de equivalencia en una valoración debemos conocer con exactitud cuánto volumen de base se ha añadido desde una bureta a un ácido contenido en un matraz. Una forma de lograrlo consiste en añadir unas pocas gotas de un indicador ácido-base a la disolución ácida al principio de la valoración. Debe recordar, del capítulo 4, que un indicador es, por lo general, un ácido orgánico o una base orgánica débil que presenta colores diferentes en sus formas ionizada y no ionizada. Estas dos formas se relacionan con el pH de la disolución en la que se disuelva el indicador. El ***punto final*** de una valoración *se alcanza cuando el indicador cambia de color*. Sin embargo, no todos los indicadores cambian de color al mismo pH, así que la elección de un indicador para una valoración en particular depende de la naturaleza del ácido y de la base utilizados (es decir, si son fuertes o débiles). Al elegir el indicador apropiado utilizamos el punto final de la valoración para determinar el punto de equivalencia, como veremos a continuación.

El punto final se alcanza cuando el color del indicador cambia. El punto de equivalencia se alcanza cuando la neutralización se completa. Experimentalmente, utilizamos el punto final para estimar el punto de equivalencia.

Para que un ácido monoprótico débil, que denominaremos HIn, sea un indicador eficaz, este ácido y su base conjugada In^- deben tener colores muy diferentes. El ácido HIn se ioniza muy poco en disolución

$$\text{HIn}(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + In^-(ac)$$

Si el indicador está en un medio suficientemente ácido, el principio de Le Châtelier predice que este equilibrio se desplazará hacia la izquierda y predominará el color del indicador de la forma no ionizada (HIn). Por otra parte, en un medio básico, el equilibrio se desplazará hacia la derecha y predominará el color de la base conjugada (In^-). En general, utilizamos las siguientes proporciones de concentraciones para predecir el color del indicador que se percibe:

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} \geq 10 \qquad \text{predomina el color del ácido (HIn)}$$

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} \leq 0.1 \qquad \text{predomina el color de la base conjugada } (In^-)$$

Si $[HIn] \approx [In^-]$, el color del indicador es una combinación de los colores de HIn e In^-.

El punto final de un indicador no se produce a un pH específico; más bien, existe un intervalo del pH en el que se observa el punto final. En la práctica, elegimos el indicador cuyo punto final se encuentre en la parte con pendiente máxima de la curva de valoración. Como el punto de equivalencia también está en esta región, la elección asegura que el pH en el punto de equivalencia esté dentro del intervalo del cambio de color del indicador. En la sección 4.6 mencionamos que la fenolftaleína es un indicador adecuado para la valoración de NaOH y HCl. La fenolftaleína es incolora en disoluciones ácidas y neutras, pero en disoluciones básicas es de color rosa rojizo. Las mediciones muestran que a un pH < 8.3 el indicador es incoloro, pero comienza a cambiar a rosa por encima de este pH. La gran pendiente de la curva del pH cerca del punto de equivalencia (de la figura 16.4) refleja el brusco aumento en el pH de la disolución al agregar una cantidad muy pequeña de NaOH (por ejemplo, 0.05 mL, que es el volumen promedio de una gota de la bureta). Sin embargo, lo más importante es que la pendiente del perfil del pH esté dentro del intervalo en el que la fenolftaleína cambia de incolora a rosa. Siempre que se dé esta correspondencia, se puede emplear el indicador para determinar el punto de equivalencia de la valoración (figura 16.7).

Los indicadores típicos cambian de color en un intervalo de pH representado por $pH = pK_a \pm 1$, donde K_a es la constante de ionización ácida del indicador.

Muchos indicadores ácido-base son colorantes vegetales. Por ejemplo, al hervir en agua col morada cortada se pueden extraer pigmentos que presentan colores muy distintos a diferentes valores del pH (figura 16.8). En la tabla 16.1 se presenta un listado de los indicadores

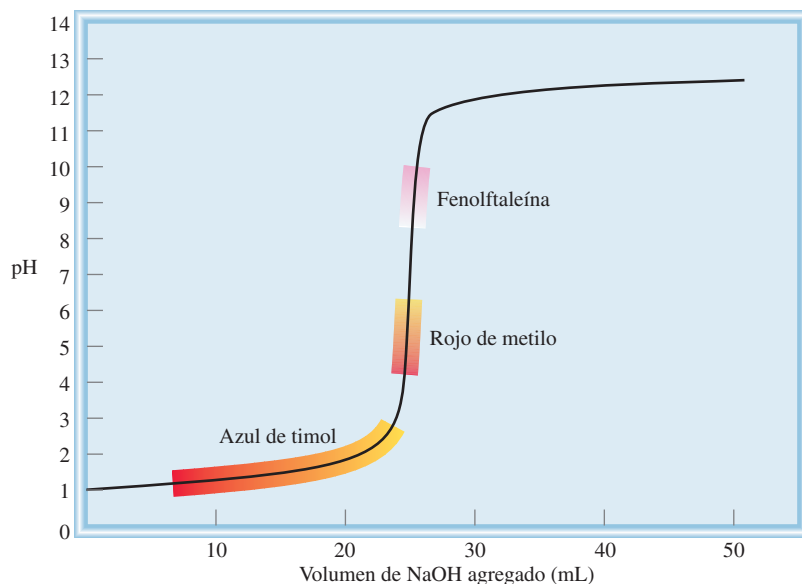



Figura 16.7 Curva de valoración de un ácido fuerte con una base fuerte. Como las regiones sobre las cuales los indicadores rojo de metilo y fenolftaleína cambian de color a lo largo de la porción de máxima pendiente de la curva, se pueden utilizar para vigilar el punto de equivalencia de la valoración. En cambio, el azul de timol no se puede usar con el mismo fin (vea la tabla 16.1).

Figura 16.8 Las disoluciones que contienen extractos de col morada (que se obtienen al hervir la col en agua) producen diferentes colores cuando se tratan con un ácido y una base. El pH de las disoluciones se incrementa de izquierda a derecha.

que más se utilizan en las valoraciones ácido-base. La elección del indicador dependerá de la fuerza del ácido y de la base que se utilizan en una valoración particular, como veremos en el ejemplo 16.7.

EJEMPLO 16.7

¿Qué indicador o indicadores enumerados en la tabla 16.1 utilizaría para las valoraciones ácido-base mostradas en *a*) figura 16.4, *b*) figura 16.5 y *c*) figura 16.6?

Estrategia La elección de un indicador para una valoración en particular se basa en la posibilidad de que su intervalo de pH para el cambio de color se traslape con la porción de máxima pendiente de la curva de valoración. De otra forma no podríamos utilizar el cambio de color para ubicar el punto de equivalencia.

Solución *a*) Cerca del punto de equivalencia, el pH de la disolución cambia abruptamente de 4 a 10. Por tanto, todos los indicadores excepto el azul de timol, el azul de bromofenol y el naranja de metilo, son adecuados para utilizarse en la valoración.

(*continúa*)

TABLA 16.1 Algunos indicadores ácido-base comunes

Indicador	Color		Intervalo de pH*
	En ácido	En base	
Azul de timol	Rojo	Amarillo	1.2-2.8
Azul de bromofenol	Amarillo	Morado azuloso	3.0-4.6
Anaranjado de metilo	Naranja	Amarillo	3.1-4.4
Rojo de metilo	Rojo	Amarillo	4.2-6.3
Azul de clorofenol	Amarillo	Rojo	4.8-6.4
Azul de bromotimol	Amarillo	Azul	6.0-7.6
Rojo de cresol	Amarillo	Rojo	7.2-8.8
Fenolftaleína	Incoloro	Rosado rojizo	8.3-10.0

* El intervalo de pH se define como el intervalo sobre el cual el indicador cambia del color en ácido al color en base.

b) Aquí la porción de máxima pendiente cubre el intervalo de pH entre 7 y 10, por lo que los indicadores adecuados son el rojo de cresol y la fenolftaleína.
c) Aquí la porción de máxima pendiente de la curva de pH cubre el intervalo de pH entre 3 y 7; por consiguiente, los indicadores adecuados son el azul de bromofenol, el naranja de metilo, el rojo de metilo y el azul de clorofenol.

Problema similar: 16.39.

Ejercicio de práctica Con respecto a la tabla 16.1, especifique qué indicador o indicadores utilizaría para las siguientes valoraciones: *a*) HBr *vs.* CH_3NH_2, *b*) HNO_3 *vs.* NaOH, *c*) HNO_2 *vs.* KOH.

16.6 Equilibrios de solubilidad

Las reacciones de precipitación son importantes en la industria, la medicina y la vida diaria. Por ejemplo, la preparación de muchos productos químicos industriales esenciales como el carbonato de sodio (Na_2CO_3) se basa en reacciones de precipitación. Cuando el esmalte de los dientes, que está formado principalmente por hidroxiapatita [$Ca_5(PO_4)_3OH$], se disuelve en un medio ácido, se producen caries. El sulfato de bario ($BaSO_4$), un compuesto insoluble opaco a los rayos X, se utiliza para el diagnóstico de trastornos del tracto digestivo. Las estalactitas y estalagmitas, que están constituidas de carbonato de calcio ($CaCO_3$), son producto de una reacción de precipitación, al igual que muchos alimentos, como el dulce de chocolate.

Imagenología del intestino grueso humano por medio de $BaSO_4$.

Las reglas generales para predecir la solubilidad de los compuestos iónicos en agua se describieron en la sección 4.2. Aunque estas reglas son útiles, no nos permiten hacer predicciones cuantitativas de la cantidad de un compuesto iónico determinado que se disolverá en agua. Para desarrollar un enfoque cuantitativo partimos de lo que conocemos acerca del equilibrio químico. A menos que se señale otra cosa, se sobreentiende que el disolvente es agua y la temperatura es de 25°C para los procesos de solubilidad que a continuación se describen.

El producto de solubilidad

Considere una disolución saturada de cloruro de plata que está en contacto con cloruro de plata sólido. El equilibrio de solubilidad se representa como

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(ac) + Cl^-(ac)$$

Debido a que las sales como el AgCl se comportan como electrólitos fuertes, es válido suponer que todo el AgCl que se disuelve en agua se disocia por completo en iones Ag^+ y Cl^-. Del capítulo 14 sabemos que para reacciones heterogéneas, la concentración del sólido es una constante. Así que podemos escribir la constante de equilibrio para la disolución de AgCl (vea el ejemplo 14.5) como

Recuerde que la actividad del sólido es única (p. 624).

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-]$$

donde $\boldsymbol{K_{ps}}$ se conoce como la constante del producto de solubilidad o simplemente *el producto de solubilidad*. En general, el ***producto de solubilidad*** de un compuesto es *el producto de las concentraciones molares de los iones constituyentes, cada una elevada a la potencia de su coeficiente estequiométrico en la ecuación de equilibrio*.

Puesto que cada unidad de AgCl contiene un ion Ag^+ y un ion Cl^-, la expresión de su producto de solubilidad es particularmente fácil de escribir. Los siguientes casos son más complicados:

- MgF_2

$$MgF_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(ac) + 2F^-(ac) \qquad K_{ps} = [Mg^{2+}][F^-]^2$$

- Ag_2CO_3

$$Ag_2CO_3(s) \rightleftharpoons 2Ag^+(ac) + CO_3^{2-}(ac) \qquad K_{ps} = [Ag^+]^2[CO_3^{2-}]$$

- $Ca_3(PO_4)_2$

$$Ca_3(PO_4)_2(s) \rightleftharpoons 3Ca^{2+}(ac) + 2PO_4^{3-}(ac) \qquad K_{ps} = [Ca^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2$$

En la tabla 16.2 se muestran los productos de solubilidad de diversas sales de baja solubilidad. Las sales solubles, como NaCl y KNO_3, que tienen valores de K_{ps} muy grandes, no se incluyen en la tabla, por la misma razón que tampoco se incluyen los valores de K_a para ácidos fuertes en la tabla 15.3. El valor de K_{ps} indica la solubilidad de un compuesto iónico, es decir, cuanto menor sea su valor menos soluble será el compuesto en agua. Sin embargo, al utilizar los valores de K_{ps} para comparar solubilidades, se deben elegir los compuestos que tengan fórmulas semejantes, como AgCl y ZnS, o CaF_2 y $Fe(OH)_2$.

Como nota aclaratoria, recuerde que en el capítulo 15 (página 663), supusimos que las sustancias disueltas muestran un comportamiento ideal para los cálculos de concentración de disoluciones, pero esto no siempre es válido. Por ejemplo, una disolución de fluoruro de bario (BaF_2) puede contener además de los iones Ba^{2+} y F^-, un par iónico neutro y un par iónico con carga, como BaF_2 y BaF^+. Además, muchos aniones de los compuestos iónicos descritos en la tabla 16.2 son bases conjugadas de ácidos débiles. Por ejemplo, en el sulfuro de cobre (CuS), el ion S^{2-} se puede hidrolizar de la siguiente manera

$$S^{2-}(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons HS^-(ac) + OH^-(ac)$$
$$HS^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2S(ac) + OH^-(ac)$$

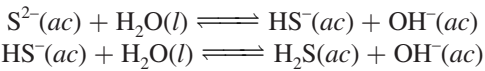



TABLA 16.2 Productos de solubilidad de algunos compuestos iónicos ligeramente solubles a 25°C

Compuesto	K_{ps}	Compuesto	K_{ps}
Hidróxido de aluminio $[Al(OH)_3]$	1.8×10^{-33}	Cromato de plomo(II) ($PbCrO_4$)	2.0×10^{-14}
Carbonato de bario ($BaCO_3$)	8.1×10^{-9}	Fluoruro de plomo(II) (PbF_2)	4.1×10^{-8}
Fluoruro de bario (BaF_3)	1.7×10^{-6}	Yoduro de plomo(II) (PbI_2)	1.4×10^{-8}
Sulfato de bario ($BaSO_4$)	1.1×10^{-10}	Sulfuro de plomo(II) (PbS)	3.4×10^{-28}
Sulfuro de bismuto (Bi_2S_3)	1.6×10^{-72}	Carbonato de magnesio ($MgCO_3$)	4.0×10^{-5}
Sulfuro de cadmio (CdS)	8.0×10^{-28}	Hidróxido de magnesio $[Mg(OH)_2]$	1.2×10^{-11}
Carbonato de calcio ($CaCO_3$)	8.7×10^{-9}	Sulfuro de manganeso(II) (MnS)	3.0×10^{-14}
Fluoruro de calcio (CaF_2)	4.0×10^{-11}	Cloruro de mercurio(I) (Hg_2Cl_2)	3.5×10^{-18}
Hidróxido de calcio $[Ca(OH)_2]$	8.0×10^{-6}	Sulfuro de mercurio(II) (HgS)	4.0×10^{-54}
Fosfato de calcio $[Ca_3(PO_4)_2]$	1.2×10^{-26}	Sulfuro de níquel(II) (NiS)	1.4×10^{-24}
Hidróxido de cromo(III) $[Cr(OH)_3]$	3.0×10^{-29}	Bromuro de plata (AgBr)	7.7×10^{-13}
Sulfuro de cobalto(II) (CoS)	4.0×10^{-21}	Carbonato de plata (Ag_2CO_3)	8.1×10^{-12}
Bromuro de cobre(I) (CuBr)	4.2×10^{-8}	Cloruro de plata (AgCl)	1.6×10^{-10}
Yoduro de cobre(I) (CuI)	5.1×10^{-12}	Yoduro de plata (AgI)	8.3×10^{-17}
Hidróxido de cobre(II) $[Cu(OH)_2]$	2.2×10^{-20}	Sulfato de plata (Ag_2SO_4)	1.4×10^{-5}
Sulfuro de cobre(II) (CuS)	6.0×10^{-37}	Sulfuro de plata (Ag_2S)	6.0×10^{-51}
Hidróxido de hierro(II) $[Fe(OH)_2]$	1.6×10^{-14}	Carbonato de estroncio ($SrCO_3$)	1.6×10^{-9}
Hidróxido de hierro(III) $[Fe(OH)_3]$	1.1×10^{-36}	Sulfato de estroncio ($SrSO_4$)	3.8×10^{-7}
Sulfuro de hierro(II) (FeS)	6.0×10^{-19}	Sulfuro de estaño(II) (SnS)	1.0×10^{-26}
Carbonato de plomo(II) ($PbCO_3$)	3.3×10^{-14}	Hidróxido de zinc $[Zn(OH)_2]$	1.8×10^{-14}
Cloruro de plomo(II) ($PbCl_2$)	2.4×10^{-4}	Sulfuro de zinc (ZnS)	3.0×10^{-23}

Los iones pequeños de metales altamente cargados, como Al^{3+} y Bi^{3+}, experimentarán hidrólisis, de acuerdo con lo que estudiamos en la sección 15.10. Tanto la formación de pares iónicos como la hidrólisis de la sal disminuyen las concentraciones de los iones que aparecen en la expresión de K_{ps}; no obstante, en esta sección no nos interesa la desviación del comportamiento ideal.

Para la disolución de un sólido iónico en medio acuoso, puede presentarse cualquiera de las siguientes condiciones: 1) la disolución no está saturada, 2) la disolución está saturada o 3) la disolución está sobresaturada. Para las concentraciones de iones que no corresponden a condiciones en el equilibrio utilizamos el cociente de reacción (vea la sección 14.4), que en este caso se denomina *producto iónico (Q)*, para predecir si se formará un precipitado. Advierta que Q tiene la misma forma de K_{ps}, excepto que las concentraciones de los iones *no* son concentraciones en el equilibrio. Por ejemplo, si mezclamos una disolución que contenga iones Ag^+ con otra que tenga iones Cl^-, el producto iónico estará dado por

$$Q = [Ag^+]_0[Cl^-]_0$$

El subíndice 0 indica que éstas son concentraciones iniciales y que no necesariamente corresponden a las del equilibrio. Las relaciones que se pueden establecer entre Q y K_{ps} son

Dependiendo de la forma de preparación de una disolución, $[Ag^+]$ puede ser igual o diferente que $[Cl^-]$.

$Q < K_{ps}$ $[Ag^+]_0[Cl^-]_0 < 1.6 \times 10^{-10}$	Disolución no saturada (sin precipitación)
$Q = K_{ps}$ $[Ag^+][Cl^-] = 1.6 \times 10^{-10}$	Disolución saturada (sin precipitación)
$Q > K_{ps}$ $[Ag^+]_0[Cl^-]_0 > 1.6 \times 10^{-10}$	Disolución sobresaturada; se precipitará AgCl hasta que el producto de las concentraciones iónicas sea igual a 1.6×10^{-10}

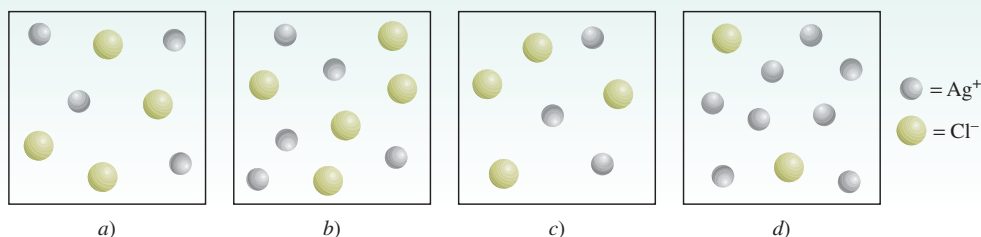
Revisión de conceptos

Los siguientes diagramas representan disoluciones de AgCl, que también pueden contener iones como Na^+ y NO_3^- (no se muestran) que no afectan la solubilidad de AgCl. Si *a*) representa una disolución saturada de AgCl clasifique las demás disoluciones como no saturada, saturada y sobresaturada.

a)

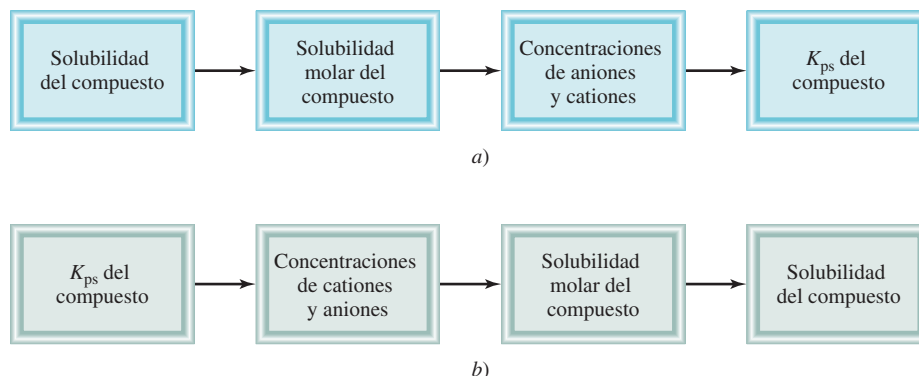
b)

c)

d)

Solubilidad molar y solubilidad

Hay dos formas de expresar la solubilidad de una sustancia: como ***solubilidad molar***, que es *el número de moles de soluto en un litro de una disolución saturada (mol/L)*, y como ***solubilidad***, que es *el número de gramos de soluto en un litro de una disolución saturada (g/L)*. Observe que ambas expresiones se refieren a la concentración en disoluciones saturadas a una temperatura determinada (que suele ser de 25°C).

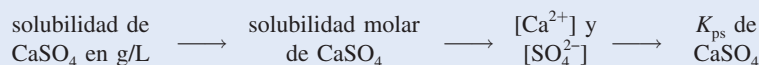
Tanto la solubilidad molar como la solubilidad son cantidades apropiadas para el trabajo del laboratorio, y se utilizan para determinar los valores de K_{ps} mediante los pasos señalados en la figura 16.9*a*). En el ejemplo 16.8 se muestra este procedimiento.

Figura 16.9 Secuencia de pasos: *a*) para calcular K_{ps} a partir de los datos de solubilidad y *b*) para calcular la solubilidad a partir de los datos de K_{ps}.

El sulfato de calcio se utiliza como agente secante y en la fabricación de pintura, cerámica y papel. Una forma hidratada del sulfato de calcio, denominada yeso de París, se utiliza para fabricar los enyesados para fracturas de huesos.

EJEMPLO 16.8

La solubilidad del sulfato de calcio ($CaSO_4$) es de 0.67 g/L. Calcule el valor de K_{ps} para el sulfato de calcio.

Estrategia Conocemos la solubilidad de $CaSO_4$ y se nos pide que calculemos su K_{ps}. La secuencia de pasos de conversión, de acuerdo con la figura 16.9*a*), es

$$\text{solubilidad de } CaSO_4 \text{ en g/L} \longrightarrow \text{solubilidad molar de } CaSO_4 \longrightarrow [Ca^{2+}] \text{ y } [SO_4^{2-}] \longrightarrow K_{ps} \text{ de } CaSO_4$$

Solución Considere la disociación de $CaSO_4$ en agua. s representará la solubilidad molar (en mol/L) de $CaSO_4$.

	$CaSO_4(s) \rightleftharpoons$	$Ca^{2+}(ac)$	$+\ SO_4^{2-}(ac)$
Inicial (M):		0	0
Cambio (M):	$-s$	$+s$	$+s$
Equilibrio (M):		s	s

El producto de solubilidad para $CaSO_4$ es

$$K_{ps} = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = s^2$$

Primero, calculamos el número de moles de $CaSO_4$ disueltos en 1 L de disolución:

$$\frac{0.67 \text{ g } CaSO_4}{1 \text{ L disol}} \times \frac{1 \text{ mol } CaSO_4}{136.2 \text{ g } CaSO_4} = 4.9 \times 10^{-3} \text{ mol/L} = s$$

A partir del equilibrio de solubilidad vemos que para cada mol de $CaSO_4$ que se disuelve, se produce 1 mol de Ca^{2+} y 1 mol de SO_4^{2-}. Así que, en el equilibrio,

$$[Ca^{2+}] = 4.9 \times 10^{-3}\ M \quad \text{y} \quad [SO_4^{2-}] = 4.9 \times 10^{-3}\ M$$

Ahora podemos calcular K_{ps}:

$$\begin{aligned} K_{ps} &= [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] \\ &= (4.9 \times 10^{-3})(4.9 \times 10^{-3}) \\ &= 2.4 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

Problema similar: 16.52.

Ejercicio de práctica La solubilidad del cromato de plomo ($PbCrO_4$) es 4.5×10^{-5} g/L. Calcule el producto de solubilidad de este compuesto.

Algunas veces se nos proporciona el valor de K_{ps} para un compuesto y se nos pide calcular su solubilidad molar. Por ejemplo, el valor de K_{ps} del bromuro de plata (AgBr) es 7.7 $\times$ 10^{-13}. Podemos calcular su solubilidad molar con el mismo procedimiento descrito para las constantes de ionización de los ácidos. Primero identificamos las especies presentes en el equilibrio. En este caso tenemos iones Ag^+ y Br^-. Sea *s* la solubilidad molar (en moles/L) de AgBr. Puesto que una unidad de AgBr produce un ion Ag^+ y un ion Br^-, sus concentraciones en el equilibrio, $[Ag^+]$ y $[Br^-]$, son iguales a *s*. Resumimos los cambios de concentración como sigue:

El bromuro de plata se utiliza en emulsiones fotográficas.

	$AgBr(s)$ $\rightleftharpoons$	$Ag^+(ac)$ +	$Br^-(ac)$
Inicial (*M*):		0.00	0.00
Cambio (*M*):	$-s$	$+s$	$+s$
Equilibrio (*M*):		s	s

Con base en la tabla 16.2 escribimos

$$K_{ps} = [Ag^+][Br^-]$$
$$7.7 \times 10^{-3} = (s)(s)$$
$$s = \sqrt{7.7 \times 10^{-13}} = 8.8 \times 10^{-7}\ M$$

Por tanto, en el equilibrio

$$[Ag^+] = 8.8 \times 10^{-7}\ M$$
$$[Br^-] = 8.8 \times 10^{-7}\ M$$

Así, la solubilidad molar de AgBr también es 8.8×10^{-7} *M*.

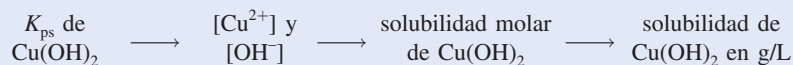
El ejemplo 16.9 utiliza este método.

EJEMPLO 16.9

El hidróxido de cobre(II) se utiliza como pesticida y para el tratamiento de semillas.

Mediante los datos de la tabla 16.2 calcule la solubilidad del hidróxido de cobre(II), $Cu(OH)_2$ en g/L.

Estrategia Se nos proporciona el valor de K_{ps} de $Cu(OH)_2$ y se nos pide calcular su solubilidad en g/L. La secuencia de pasos de conversión, de acuerdo con la figura 16.9*b*), es la siguiente:

K_{ps} de $Cu(OH)_2$ ⟶ $[Cu^{2+}]$ y $[OH^-]$ ⟶ solubilidad molar de $Cu(OH)_2$ ⟶ solubilidad de $Cu(OH)_2$ en g/L

Solución Considere la disociación de $Cu(OH)_2$ en agua:

	$Cu(OH)_2(ac)$ $\rightleftharpoons$	$Cu^{2+}(ac)$ +	$2OH^-(ac)$
Inicial (*M*):		0	0
Cambio (*M*):	$-s$	$+s$	$+2s$
Equilibrio (*M*):		s	$2s$

Observe que la concentración molar de OH^- es el doble que la de Cu^{2+}. El producto de solubilidad de $Cu(OH)_2$ es

$$K_{ps} = [Cu^{2+}][OH^-]^2$$
$$= (s)(2s)^2 = 4s^3$$

(*continúa*)

A partir del valor de K_{ps} en la tabla 16.2, resolvemos el valor de la solubilidad molar de $Cu(OH)_2$ como sigue:

$$2.2 \times 10^{-20} = 4s^3$$

$$s^2 = \frac{2.2 \times 10^{-20}}{4} = 5.5 \times 10^{-21}$$

Así,
$$s = 1.8 \times 10^{-7}\ M$$

Por último, a partir de la masa molar de $Cu(OH)_2$ y de su solubilidad molar, calculamos la solubilidad en g/L:

$$\text{solubilidad de } Cu(OH)_2 = \frac{1.8 \times 10^{-7}\ \cancel{\text{mol } Cu(OH)_2}}{1\ \text{L disol}} \times \frac{97.57\ \text{g } Cu(OH)_2}{1\ \cancel{\text{mol } Cu(OH)_2}}$$

$$= 1.8 \times 10^{-5}\ \text{g/L}$$

Problema similar: 16.54.

Ejercicio de práctica Calcule la solubilidad del cloruro de plata (AgCl) en g/L.

Como muestran los ejemplos 16.8 y 16.9, la solubilidad y el producto de solubilidad son cantidades que están relacionadas. Si conocemos una podemos calcular la otra, pero cada una proporciona información diferente. En la tabla 16.3 se muestran las relaciones entre la solubilidad molar y el producto de solubilidad de algunos compuestos iónicos.

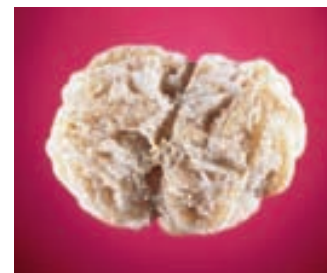
Cuando efectuamos cálculos de solubilidad, del producto de solubilidad, o de ambos, deben recordarse los siguientes puntos importantes:

1. La solubilidad es la cantidad de sustancia que se disuelve en una cantidad determinada de agua para producir una disolución saturada. En los cálculos de equilibrio de solubilidad, por lo general ésta se expresa como *gramos* de soluto por litro de disolución. La solubilidad molar es el número de *moles* de soluto por litro de disolución.
2. El producto de solubilidad es una constante de equilibrio.
3. La solubilidad molar, la solubilidad y el producto de solubilidad se refieren todos a una *disolución saturada*.

TABLA 16.3 Relación entre K_{ps} y solubilidad molar (s)

Compuesto	Expresión K_{ps}	Catión	Anión	Relación entre K_{ps} y s
AgCl	$[Ag^+][Cl^-]$	s	s	$K_{ps} = s^2;\ s = (K_{ps})^{\frac{1}{2}}$
$BaSO_4$	$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$	s	s	$K_{ps} = s^2;\ s = (K_{ps})^{\frac{1}{2}}$
Ag_2CO_3	$[Ag^+]^2[CO_3^{2-}]$	$2s$	s	$K_{ps} = 4s^3;\ s = \left(\frac{K_{ps}}{4}\right)^{\frac{1}{3}}$
PbF_2	$[Pb^{2+}][F^-]^2$	s	$2s$	$K_{ps} = 4s^3;\ s = \left(\frac{K_{ps}}{4}\right)^{\frac{1}{3}}$
$Al(OH)_3$	$[Al^{3+}][OH^-]^3$	s	$3s$	$K_{ps} = 27s^4;\ s = \left(\frac{K_{ps}}{27}\right)^{\frac{1}{4}}$
$Ca_3(PO_4)_2$	$[Ca^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2$	$3s$	$2s$	$K_{ps} = 108s^5;\ s = \left(\frac{K_{ps}}{108}\right)^{\frac{1}{5}}$

Predicción de las reacciones de precipitación

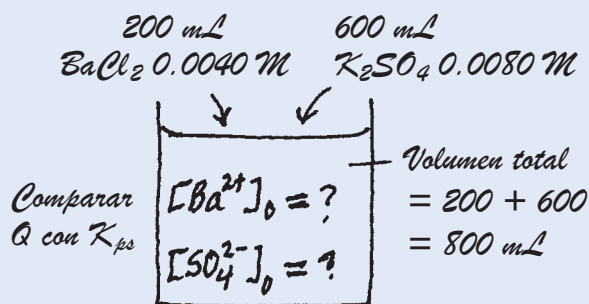
A partir del conocimiento de las reglas de solubilidad (vea la sección 4.2) y de los productos de solubilidad incluidos en la tabla 16.2, podemos predecir si se formará un precipitado cuando mezclamos dos disoluciones o agregamos un compuesto soluble a una disolución. Esta experiencia tiene con frecuencia gran valor práctico. Con el fin de obtener un compuesto dado (en forma de precipitado), en las preparaciones industriales y de laboratorio podemos ajustar las concentraciones de los iones hasta que el producto iónico exceda el valor de K_{ps}. La capacidad para predecir las reacciones de precipitación también es muy útil en medicina. Por ejemplo, los cálculos renales, que a menudo resultan muy dolorosos, están constituidos casi por completo de oxalato de calcio, CaC_2O_4 ($K_{ps} = 2.3 \times 10^{-9}$). La concentración fisiológica normal de los iones calcio en el plasma sanguíneo es alrededor de 5 m*M* (1 mM = 1×10^{-3} *M*). Los iones oxalato ($C_2O_4^{2-}$), que provienen del ácido oxálico que se encuentra en muchos vegetales como el ruibarbo y la espinaca, reaccionan con los iones calcio y forman oxalato de calcio insoluble, que con el tiempo se acumula en los riñones. Una dieta balanceada ayudará al paciente a disminuir la formación de este precipitado. El ejemplo 16.10 muestra los pasos implicados en la predicción de las reacciones de precipitación.

Cálculo renal.

EJEMPLO 16.10

Exactamente 200 mL de $BaCl_2$ 0.0040 *M* se mezclan con exactamente 600 mL de K_2SO_4 0.0080 *M*. ¿Se formará un precipitado?

Estrategia ¿En qué condiciones un compuesto iónico se precipita a partir de una disolución? Los iones en disolución son Ba^{2+}, Cl^-, K^+ y SO_4^{2-}. De acuerdo con las reglas de solubilidad enumeradas en la tabla 4.2 (página 125), el único precipitado que se puede formar es $BaSO_4$. A partir de la información proporcionada podemos calcular $[Ba^{2+}]$ y $[SO_4^{2-}]$ debido a que conocemos el número de moles de los iones en las disoluciones originales y el volumen de la disolución combinada. Después, calculamos el cociente de reacción Q ($Q = [Ba^{2+}]_0[SO_4^{2-}]_0$) y comparamos el valor de Q con el valor de K_{ps} de $BaSO_4$ para ver si se formará un precipitado, es decir, si la disolución es sobresaturada. Es de utilidad realizar un diagrama de la situación.

200 mL $BaCl_2$ 0.0040 *M* — 600 mL K_2SO_4 0.0080 *M*

Comparar Q con K_{ps} — $[Ba^{2+}]_0 = ?$ — $[SO_4^{2-}]_0 = ?$ — Volumen total = 200 + 600 = 800 mL

Solución El número de moles de Ba^{2+} presentes en los 200 mL originales de disolución es

$$200 \text{ mL} \times \frac{0.0040 \text{ mol } Ba^{2+}}{1 \text{ L disol}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 8.0 \times 10^{-4} \text{ mol } Ba^{2+}$$

El volumen total después de combinar las dos disoluciones es de 800 mL. La concentración de Ba^{2+} en el volumen de 800 mL es

Suponemos que los volúmenes son aditivos.

$$[Ba^{2+}] = \frac{8.0 \times 10^{-4} \text{ mol}}{800 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L disol}}$$
$$= 1.0 \times 10^{-3} \, M$$

(*continúa*)

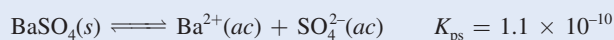
El número de moles de SO_4^{2-} en la disolución original de 600 mL es

$$600 \text{ mL} \times \frac{0.0080 \text{ mol } SO_4^{2-}}{1 \text{ L disol}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} = 4.8 \times 10^{-3} \text{ mol } SO_4^{2-}$$

La concentración de SO_4^{2-} en 800 mL de la disolución combinada es

$$[SO_4^{2-}] = \frac{4.8 \times 10^{-3} \text{ mol}}{800 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L disol}}$$
$$= 6.0 \times 10^{-3}\ M$$

Ahora debemos comparar Q y K_{ps}. Con base en la tabla 16.2,

$$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(ac) + SO_4^{2-}(ac) \qquad K_{ps} = 1.1 \times 10^{-10}$$

Por lo que respecta a Q,

$$Q = [Ba^{2+}]_0[SO_4^{2-}]_0 = (1.0 \times 10^{-3})(6.0 \times 10^{-3})$$
$$= 6.0 \times 10^{-6}$$

Por consiguiente,

$$Q > K_{ps}$$

La disolución es sobresaturada debido a que el valor de Q indica que las concentraciones de iones son demasiado grandes. Por tanto, una parte de $BaSO_4$ se precipitará de la disolución hasta que

$$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 1.1 \times 10^{-10}$$

Problema similar: 16.57.

Ejercicio de práctica Si 2.00 mL de NaOH 0.200 M se agregan a 1.00 L de $CaCl_2$ 0.100 M, ¿se presentará la precipitación?

16.7 Separación de iones por precipitación fraccionada

En el análisis químico, en ocasiones conviene separar por precipitación un tipo de iones de una disolución y dejar disueltos los demás. Por ejemplo, cuando se agregan iones sulfato a una disolución que contenga tanto iones bario como iones potasio, se forma un precipitado de $BaSO_4$, con lo que se separa la mayoría de los iones Ba^{2+} de la disolución. El otro "producto", K_2SO_4, es soluble y permanecerá disuelto. El precipitado de $BaSO_4$ se puede separar de la disolución por filtración.

Compuesto	K_{ps}
AgCl	1.6×10^{-10}
AgBr	7.7×10^{-13}
AgI	8.3×10^{-17}

Aunque *ambos* productos fueran insolubles, podemos lograr cierto grado de separación utilizando el reactivo apropiado para llevar a cabo la precipitación. Considere una disolución que contiene iones Cl^-, Br^- y I^-. Estos iones se pueden separar al convertirlos en halogenuros de plata insolubles. Como indican sus valores de K_{ps} que se muestran al margen, la solubilidad de estos halogenuros disminuye del AgCl al AgI. De modo que, cuando un compuesto soluble como el nitrato de plata se añade lentamente a esta disolución, el AgI precipita primero, seguido por el AgBr y por último, el AgCl.

En el ejemplo 16.11 se describe la separación de sólo dos de estos iones (Cl^- y Br^-), este procedimiento se puede aplicar a una disolución que contenga más de dos tipos de iones, con la condición de que se formen precipitados que tengan distinta solubilidad.

EJEMPLO 16.11

Una disolución contiene iones Cl^- 0.020 *M* y iones Br^- 0.020 *M*. Para separar los iones Cl^- de los iones Br^-, se agrega lentamente $AgNO_3$ sólido a la disolución sin cambiar el volumen. ¿Qué concentración de iones Ag^+ (en mol/L) se necesita para precipitar AgBr tanto como sea posible sin precipitar AgCl?

AgCl (izquierda) y AgBr (derecha).

Estrategia En disolución, $AgNO_3$ se disocia en iones Ag^+ y NO_3^-. Entonces, los iones Ag^+ se combinan con iones Cl^- y Br^- para formar precipitados de AgCl y AgBr. Como AgBr es menos soluble (tiene un valor de K_{ps} menor que el de AgCl), se precipitará primero. Así que se trata de un problema de precipitación fraccionada. Una vez que se conocen las concentraciones de los iones Cl^- y Br^- podemos calcular $[Ag^+]$ a partir de los valores de K_{ps}. Tenga presente que K_{ps} se refiere a una disolución saturada. Para iniciar la precipitación, $[Ag^+]$ debe exceder la concentración en la disolución saturada en cada caso.

Solución El equilibrio de solubilidad de AgBr es

$$AgBr(s) \rightleftharpoons Ag^+(ac) + Br^-(ac) \qquad K_{ps} = [Ag^+][Br^-]$$

Como $[Br^-] = 0.020\ M$, la concentración de Ag^+ que se debe exceder para iniciar la precipitación de AgBr es

$$[Ag^+] = \frac{K_{ps}}{[Br^-]} = \frac{7.7 \times 10^{-13}}{0.020}$$
$$= 3.9 \times 10^{-11}\ M$$

Por tanto, se requiere $[Ag^+] > 3.9 \times 10^{-11}\ M$ para comenzar la precipitación de AgBr. El equilibrio de solubilidad para AgCl es

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(ac) + Cl^-(ac) \qquad K_{ps} = [Ag^+][Cl^-]$$

de manera que

$$[Ag^+] = \frac{K_{ps}}{[Cl^-]} = \frac{1.6 \times 10^{-10}}{0.020}$$
$$= 8.0 \times 10^{-9}\ M$$

Por consiguiente, se necesita $[Ag^+] > 8.0 \times 10^{-9}\ M$ para iniciar la precipitación de AgCl.

Para precipitar los iones Br^- como AgBr sin precipitar los iones Cl^- como AgCl, entonces $[Ag^+]$ debe ser mayor que $3.9 \times 10^{-11}\ M$ y más bajo que $8.0 \times 10^{-9}\ M$.

Problemas similares: 16.59, 16.60.

Ejercicio de práctica Los productos de solubilidad de AgCl y Ag_3PO_4 son 1.6×10^{-10} y 1.8×10^{-18}, respectivamente. Si se agrega Ag^+ (sin cambiar el volumen) a 1.00 L de disolución que contiene 0.10 moles de Cl^- y 0.10 moles de PO_4^{3-}, calcule la concentración de iones Ag^+ (en mol/L) requeridos para iniciar: *a*) la precipitación de AgCl y *b*) la precipitación de Ag_3PO_4.

El ejemplo 16.11 sugiere una pregunta: ¿cuál es la concentración de los iones Br^- que queda en la disolución justo antes de que el AgCl comience a precipitar? Para contestar esto, suponga que $[Ag^+] = 8.0 \times 10^{-9}\ M$. De modo que

$$[Br^-] = \frac{K_{ps}}{[Ag^+]}$$
$$= \frac{7.7 \times 10^{-13}}{8.0 \times 10^{-9}}$$
$$= 9.6 \times 10^{-5}\ M$$

El porcentaje de iones Br^- que queda en disolución (el Br^- *no precipitado*) a esa concentración crítica de Ag^+ es

$$\% \ Br^- = \frac{[Br^-]_{\text{no ppdo}}}{[Br^-]_{\text{original}}} \times 100\%$$
$$= \frac{9.6 \times 10^{-5} \ M}{0.020 \ M} \times 100\%$$
$$= 0.48\% \text{ no precipitado}$$

Entonces, (100 – 0.48)%, o 99.52% del Br^- habrá precipitado como AgBr justo antes de que el AgCl comience a precipitar. Con este procedimiento es posible separar cuantitativamente los iones Br^- de los iones Cl^-.

Revisión de conceptos

Se añade lentamente $AgNO_3$ a una disolución que contiene 0.1 M de cada uno de los iones, Br^-, CO_3^{2-} y SO_4^{2-}. ¿Qué compuesto precipitará primero y qué compuesto precipitará al último? (Use el valor de K_{ps} de cada compuesto para calcular la cantidad de $[Ag^+]$ necesaria para producir una disolución saturada.)

16.8 El efecto del ion común y la solubilidad

En la sección 16.2 estudiamos el efecto de un ion común en la ionización de los ácidos y de las bases. Aquí examinaremos la relación entre el efecto del ion común y la solubilidad.

Según hemos señalado, el producto de solubilidad es una constante de equilibrio; la precipitación de un compuesto iónico a partir de una disolución se lleva a cabo siempre que el producto iónico sobrepase el valor de K_{ps} de esa sustancia. Por ejemplo, en una disolución saturada de AgCl, el producto iónico $[Ag^+][Cl^-]$ es, por supuesto, igual a K_{ps}. Además, la simple estequiometría indica que $[Ag^+] = [Cl^-]$. Sin embargo, no siempre se cumple esta igualdad.

Suponga que estudiamos una disolución en la que están disueltas dos sustancias que tienen un ion común, por ejemplo, AgCl y $AgNO_3$. Además de la disociación de AgCl, el siguiente proceso también contribuye a la concentración total de los iones plata (el ion común) en la disolución:

$$AgNO_3(s) \xrightarrow{H_2O} Ag^+(ac) + NO_3^-(ac)$$

El equilibrio de solubilidad de AgCl es

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(ac) + Cl^-(ac)$$

Cuando se añade $AgNO_3$ a una disolución saturada de AgCl, el incremento de $[Ag^+]$ hará que el producto iónico sea mayor que el producto de solubilidad:

$$Q = [Ag^+]_0[Cl^-]_0 > K_{ps}$$

A una temperatura determinada, sólo la solubilidad de un compuesto se altera (disminuye) por el efecto del ion común. Su producto de solubilidad, el cual es una constante de equilibrio, sigue siendo el mismo sin importar que otras sustancias estén presentes o no en la disolución.

Para restablecer el equilibrio, precipitará una parte de AgCl, como lo predice el principio de Le Châtelier, hasta que el producto iónico vuelva a ser igual a K_{ps}. El efecto que tiene añadir un ion común es, entonces, una *disminución* de la solubilidad de la sal (AgCl) en la disolución. Observe que en este caso, $[Ag^+]$ ya no es igual a $[Cl^-]$ en el equilibrio, sino que $[Ag^+] > [Cl^-]$.

En el ejemplo 16.12 se muestra el efecto del ion común en la solubilidad.

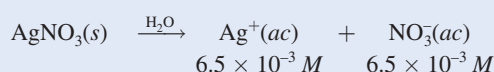
EJEMPLO 16.12

Calcule la solubilidad de cloruro de plata (en g/L) en una disolución de nitrato de plata 6.5×10^{-3} *M*.

Estrategia Se trata de un problema de ion común. El ion común aquí es Ag^+, el cual es proporcionado tanto por AgCl como por $AgNO_3$. Recuerde que la presencia del ion común afectará solamente a la solubilidad de AgCl (en g/L), pero no el valor de K_{ps} debido a que se trata de una constante de equilibrio.

Solución *Paso 1:* Las especies relevantes en disolución son iones Ag^+ (tanto de AgCl como de $AgNO_3$) y Cl^-. Los iones NO_3^- son iones espectadores.

Paso 2: Debido a que $AgNO_3$ es un electrólito fuerte soluble, se disocia completamente:

$$AgNO_3(s) \xrightarrow{H_2O} \underset{6.5 \times 10^{-3}\,M}{Ag^+(ac)} + \underset{6.5 \times 10^{-3}\,M}{NO_3^-(ac)}$$

Sea *s* la solubilidad molar de AgCl en la disolución de $AgNO_3$. A continuación resumimos los cambios en las concentraciones:

	$AgCl(s)$	$\rightleftharpoons$	$Ag^+(ac)$	+	$Cl^-(ac)$
Inicial (*M*):			6.5×10^{-3}		0.00
Cambio (*M*):	$-s$		$+s$		$+s$
Equilibrio (*M*):			$(6.5 \times 10^{-3} + s)$		s

Paso 3:

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-]$$
$$1.6 \times 10^{-10} = (6.5 \times 10^{-3} + s)(s)$$

Como AgCl es muy insoluble y la presencia de iones Ag^+ a partir de $AgNO_3$ disminuye aún más su solubilidad, *s* debe ser muy pequeña en comparación con 6.5×10^{-3}. Como consecuencia, cuando se aplica la aproximación $6.5 \times 10^{-3} + s \approx 6.5 \times 10^{-3}$, obtenemos

$$1.6 \times 10^{-10} = (6.5 \times 10^{-3})s$$
$$s = 2.5 \times 10^{-8}\,M$$

Paso 4: En el equilibrio

$$[Ag^+] = (6.5 \times 10^{-3} + 2.5 \times 10^{-8})\,M \approx 6.5 \times 10^{-3}\,M$$
$$[Cl^-] = 2.5 \times 10^{-8}\,M$$

y por tanto nuestra aproximación del paso 3 está justificada. Debido a que los iones Cl^- deben provenir de AgCl, la cantidad de AgCl disuelto en la disolución de $AgNO_3$ también es 2.5×10^{-8} *M*. Entonces, una vez que se conoce la masa molar de AgCl (143.4 g), podemos calcular la solubilidad de AgCl de la siguiente manera:

$$\text{solubilidad de AgCl en la disolución de } AgNO_3 = \frac{2.5 \times 10^{-8}\text{ mol AgCl}}{1\text{ L disol}} \times \frac{143.4\text{ g AgCl}}{1\text{ mol AgCl}}$$
$$= 3.6 \times 10^{-6}\text{ g/L}$$

Verificación La solubilidad de AgCl en agua pura es 1.9×10^{-3} g/L (vea el ejercicio de práctica en el ejemplo 16.9). Por tanto, la solubilidad menor (3.6×10^{-6} g/L) en presencia del $AgNO_3$ es razonable. Debe poder predecir la solubilidad más baja mediante el principio de Le Châtelier. Al agregar iones Ag^+ el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, por lo que la solubilidad de AgCl disminuye.

Problema similar: 16.64.

Ejercicio de práctica Calcule la solubilidad en g/L de AgBr en: *a*) agua pura y *b*) NaBr 0.0010 *M*.

16.9 El pH y la solubilidad

La solubilidad de muchas sustancias también depende del pH de la disolución. Considere el equilibrio de solubilidad del hidróxido de magnesio:

$$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(ac) + 2OH^-(ac)$$

Al añadir iones OH^- (con lo que aumenta el pH), el equilibrio se desplaza hacia la izquierda y disminuye la solubilidad del $Mg(OH)_2$. (Éste es otro ejemplo del efecto del ion común.) Por otra parte, al añadir iones H^+ (con lo que disminuye el pH), el equilibrio se desplaza hacia la derecha y la solubilidad del $Mg(OH)_2$ aumenta. Por ello, las bases insolubles tienden a disolverse en disoluciones ácidas. De igual forma, los ácidos insolubles se disuelven en disoluciones básicas.

Para examinar el efecto cuantitativo del pH sobre la solubilidad del $Mg(OH)_2$, primero calculamos el pH de una disolución saturada de $Mg(OH)_2$. Escribimos

$$K_{ps} = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = 1.2 \times 10^{-11}$$

Sea s la solubilidad molar del $Mg(OH)_2$. Se procede como en el ejemplo 16.9,

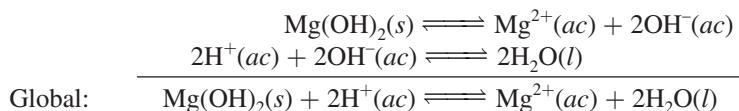
$$\begin{aligned} K_{ps} &= (s)(2s)^2 = 4s^3 \\ 4s^3 &= 1.2 \times 10^{-11} \\ s^3 &= 3.0 \times 10^{-12} \\ s &= 1.4 \times 10^{-4}\ M \end{aligned}$$

Por tanto, en el equilibrio

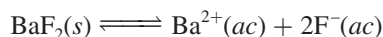
$$\begin{aligned} [OH^-] &= 2 \times 1.4 \times 10^{-4}\ M = 2.8 \times 10^{-4}\ M \\ pOH &= -\log(2.8 \times 10^{-4}) = 3.55 \\ pH &= 14.00 - 3.55 = 10.45 \end{aligned}$$

Leche de magnesia, la cual contiene $Mg(OH)_2$, que se utiliza para el tratamiento de la indigestión ácida.

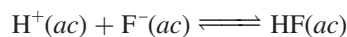
En un medio con un pH menor que 10.45, la solubilidad del $Mg(OH)_2$ debería aumentar. Esta conclusión se basa en el hecho de que un pH más bajo significa una mayor concentración de $[H^+]$ y una menor concentración de $[OH^-]$, como se esperaría de la expresión $K_w = [H^+][OH^-]$. En consecuencia, el valor de $[Mg^{2+}]$ aumenta para mantener la condición de equilibrio y se disuelve más $Mg(OH)_2$. El proceso de disolución y el efecto de los iones H^+ adicionales se resume así:

$$\begin{aligned} Mg(OH)_2(s) &\rightleftharpoons Mg^{2+}(ac) + 2OH^-(ac) \\ 2H^+(ac) + 2OH^-(ac) &\rightleftharpoons 2H_2O(l) \\ \text{Global:}\quad Mg(OH)_2(s) + 2H^+(ac) &\rightleftharpoons Mg^{2+}(ac) + 2H_2O(l) \end{aligned}$$

Si el pH del medio fuera mayor que 10.45, $[OH^-]$ sería mayor y la solubilidad del $Mg(OH)_2$ disminuiría por efecto del ion común (OH^-).

El pH también influye en la solubilidad de las sales que contienen un anión básico. Por ejemplo, el equilibrio de solubilidad del BaF_2 es

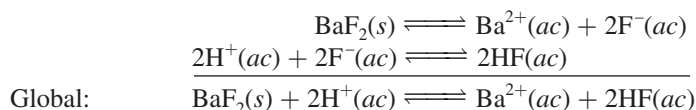
$$BaF_2(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(ac) + 2F^-(ac)$$

y

$$K_{ps} = [Ba^{2+}][F^-]^2$$

En un medio ácido, la alta $[H^+]$ desplazará el siguiente equilibrio hacia la derecha:

Como HF es un ácido débil, su base conjugada, F^-, tiene afinidad por H^+.

$$H^+(ac) + F^-(ac) \rightleftharpoons HF(ac)$$

A medida que $[F^-]$ disminuye, $[Ba^{2+}]$ debe aumentar para mantener la condición de equilibrio y BaF_2 se disuelve más. El proceso de disolución y el efecto del pH sobre la solubilidad del BaF_2 se resume así:

$$BaF_2(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(ac) + 2F^-(ac)$$
$$2H^+(ac) + 2F^-(ac) \rightleftharpoons 2HF(ac)$$
$$\text{Global:} \quad BaF_2(s) + 2H^+(ac) \rightleftharpoons Ba^{2+}(ac) + 2HF(ac)$$

La solubilidad de las sales que contienen aniones que no se hidrolizan (por ejemplo, Cl^-, Br^- y I^-) no se modifica por la acción del pH.

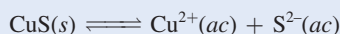
Los ejemplos 16.13 y 16.14 muestran el efecto del pH sobre la solubilidad.

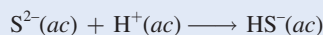
EJEMPLO 16.13

¿Cuál de los siguientes compuestos será más soluble en disolución ácida que en agua?: *a*) CuS, *b*) AgCl, *c*) $PbSO_4$.

Estrategia En cada caso escriba la reacción de la disociación de la sal en su catión y anión. El catión no reacciona con el ion H^+ porque ambos soportan cargas positivas. El anión actuará como un aceptor de protones sólo si es la base conjugada de un ácido débil. ¿Cómo se vería afectada la solubilidad de la sal por la separación del anión?

Solución *a*) El equilibrio de solubilidad para CuS es

$$CuS(s) \rightleftharpoons Cu^{2+}(ac) + S^{2-}(ac)$$

El ion sulfuro es la base conjugada de un ácido débil HS^-. Así que el ion S^{2-} reacciona con el ion H^+ de la forma siguiente:

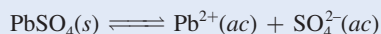
$$S^{2-}(ac) + H^+(ac) \longrightarrow HS^-(ac)$$

Esta reacción separa los iones S^{2-} de la disolución. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplazará a la derecha para reemplazar algunos iones S^{2-} que fueron separados, por consiguiente se incrementará la solubilidad de CuS.

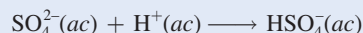
b) El equilibrio de solubilidad es

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(ac) + Cl^-(ac)$$

Como Cl^- es la base conjugada de un ácido fuerte (HCl), la solubilidad de AgCl no se ve afectada por una disolución ácida.

c) El equilibrio de solubilidad para $PbSO_4$ es

$$PbSO_4(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(ac) + SO_4^{2-}(ac)$$

El ion sulfato es una base débil debido a que es la base conjugada del ácido débil HSO_4^-. Así que el ion SO_4^{2-} reacciona con el ion H^+ de la siguiente forma:

$$SO_4^{2-}(ac) + H^+(ac) \longrightarrow HSO_4^-(ac)$$

Esta reacción separa los iones SO_4^{2-} de la disolución. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplazará hacia la derecha para reemplazar algunos iones SO_4^{2-} que fueron separados; por tanto, la solubilidad de $PbSO_4$ se incrementa.

Problema similar: 16.68.

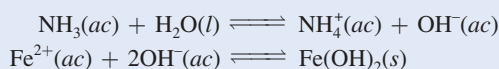
Ejercicio de práctica ¿Los siguientes compuestos son más solubles en agua o en una disolución ácida?: *a*) $Ca(OH)_2$, *b*) $Mg_3(PO_4)_2$, *c*) $PbBr_2$.

EJEMPLO 16.14

Calcule la concentración del amoniaco acuoso necesaria para iniciar la precipitación de hidróxido de hierro(II) de una disolución de $FeCl_2$ 0.0030 *M*.

Estrategia Para que el hidróxido de hierro(II) precipite de una disolución, el producto $[Fe^{2+}][OH^-]^2$ debe ser mayor que su K_{ps}. En primer lugar, calculamos $[OH^-]$ a partir del valor conocido de $[Fe^{2+}]$ y de K_{ps} listado en la tabla 16.2. Ésta es la concentración de OH^- en una disolución saturada de $Fe(OH)_2$. Luego, calculamos la concentración de NH_3 que abastecerá esta concentración de iones OH^-. Finalmente, cualquier concentración de NH_3 mayor que el valor calculado iniciará la precipitación de $Fe(OH)_2$ porque la disolución se hará sobresaturada.

Solución El amoniaco reacciona con agua para producir iones OH^-, los cuales entonces reaccionan con Fe^{2+} para formar $Fe(OH)_2$. Los equilibrios de interés son

$$NH_3(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac)$$
$$Fe^{2+}(ac) + 2OH^-(ac) \rightleftharpoons Fe(OH)_2(s)$$

Primero encontramos la concentración de OH^- por encima de la cual $Fe(OH)_2$ comienza a precipitarse. Escribimos

$$K_{ps} = [Fe^{2+}][OH^-]^2 = 1.6 \times 10^{-14}$$

Como $FeCl_2$ es un electrólito fuerte, $[Fe^{2-}] = 0.0030\ M$ y

$$[OH^-]^2 = \frac{1.6 \times 10^{-14}}{0.0030} = 5.3 \times 10^{-12}$$
$$[OH^-] = 2.3 \times 10^{-6}\ M$$

Después, calculamos la concentración de NH_3 que proporcionará $2.3 \times 10^{-6}\ M$ iones OH^-. Sea x la concentración inicial de NH_3 en mol/L. Los cambios en las concentraciones resultantes de la ionización de NH_3 se resumen a continuación.

	$NH_3(ac)$	+	$H_2O(l)$	$\rightleftharpoons$	$NH_4^+(ac)$	+	$OH^-(ac)$
Inicial (*M*):	x				0.00		0.00
Cambio (*M*):	-2.3×10^{-6}				$+2.3 \times 10^{-6}$		$+2.3 \times 10^{-6}$
Equilibrio (*M*):	$(x - 2.3 \times 10^{-6})$				2.3×10^{-6}		2.3×10^{-6}

Sustituyendo las concentraciones de equilibrio en la expresión para la constante de ionización (vea la tabla 15.4),

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$
$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{(2.3 \times 10^{-6})(2.3 \times 10^{-6})}{(x - 23 \times 10^{-6})}$$

Al resolver x obtenemos

$$x = 2.6 \times 10^{-6}\ M$$

Por tanto, la concentración de NH_3 debe ser ligeramente mayor que $2.6 \times 10^{-6}\ M$ para iniciar la precipitación de $Fe(OH)_2$.

Problema similar: 16.72.

Ejercicio de práctica Calcule si se formará un precipitado si se agregan 2.0 mL de NH_3 0.60 *M* a 1.0 L de $ZnSO_4$ 1.0×10^{-3} *M*.

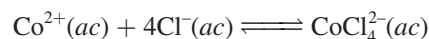
16.10 Los equilibrios de iones complejos y la solubilidad

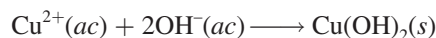
Las reacciones entre ácidos y bases de Lewis, en las que se combina un catión metálico con una base de Lewis, llevan a formar iones complejos. Así, un ***ion complejo*** se define como *un ion que contiene un catión metálico central enlazado a una o más moléculas o iones*. Los iones complejos son fundamentales para muchos procesos químicos y biológicos. En esta sección estudiaremos el efecto que tiene la formación de un ion complejo en la solubilidad. En el capítulo 22 estudiaremos con más detalle las propiedades químicas de los iones complejos.

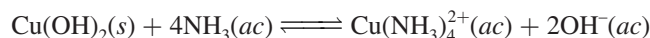
Los ácidos y bases de Lewis se analizaron en la sección 15.12.

Los metales de transición tienen una tendencia particular a formar iones complejos porque poseen más de un estado *d* de oxidación. Esta propiedad les permite comportarse en forma efectiva como ácidos de Lewis, cuando reaccionan con varios tipos de moléculas o iones que sirven como donadores de electrones, o bases de Lewis. Por ejemplo, una disolución de cloruro de cobalto(II) es de color rosa debido a la presencia de los iones $Co(H_2O)_6^{2+}$ (figura 16.10). Cuando se le añade HCl, la disolución se vuelve azul debido a la formación del ion complejo $CoCl_4^{2-}$:

De acuerdo con la definición expuesta, $Co(H_2O)_6^{2+}$ por sí mismo es un ion complejo. La expresión $Co(H_2O)_6^{2+}$ se refiere a un ion Co^{2+} hidratado.

$$Co^{2+}(ac) + 4Cl^-(ac) \rightleftharpoons CoCl_4^{2-}(ac)$$

El sulfato de cobre(II) ($CuSO_4$) se disuelve en agua y forma una disolución azul. Este color se debe a los iones de cobre(II) hidratados; muchos otros sulfatos (como el Na_2SO_4) son incoloros. Cuando se añaden *unas cuantas gotas* de disolución concentrada de amoniaco a una disolución de $CuSO_4$ se forma un precipitado azul pálido de hidróxido de cobre(II):

$$Cu^{2+}(ac) + 2OH^-(ac) \longrightarrow Cu(OH)_2(s)$$

Los iones OH^- provienen de la disolución de amoniaco. Si se agrega más NH_3, el precipitado azul se redisuelve y la disolución adquiere un hermoso color azul intenso, que ahora se debe a la formación del ion complejo $Cu(NH_3)_4^{2+}$ (figura 16.11):

$$Cu(OH)_2(s) + 4NH_3(ac) \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+}(ac) + 2OH^-(ac)$$

De esta manera, la formación del ion complejo $Cu(NH_3)_4^{2+}$ aumenta la solubilidad del $Cu(OH)_2$.

Una medida de la tendencia de un ion metálico a formar un ion complejo particular está dada por la ***constante de formación*** $\mathbf{K_f}$ (también conocida como *constante de estabilidad*), que es *la constante de equilibrio de la formación del ion complejo*. Cuanto mayor sea el valor de K_f, más estable es el ion complejo. En la tabla 16.4 se proporcionan las constantes de formación de varios iones complejos.

La formación del ion $Cu(NH_3)_4^{2+}$ se expresa como

$$Cu^{2+}(ac) + 4NH_3(ac) \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+}(ac)$$

Figura 16.10 (Izquierda) Disolución acuosa de cloruro de cobalto(II). El color rosa se debe a la presencia de iones $Co(H_2O)_6^{2+}$. (Derecha) Después de la adición de una disolución de HCl, la disolución se torna azul debido a la formación de iones complejos $CoCl_4^{2-}$.

Figura 16.11 Izquierda: Disolución acuosa de sulfato de cobre(II). Centro: Después de la adición de unas pocas gotas de una disolución acuosa concentrada de amoniaco, se forma un precipitado color azul pálido de $Cu(OH)_2$. Derecha: Cuando se agrega más disolución acuosa concentrada de amoniaco, el precipitado de $Cu(OH)_2$ se disuelve para formar un ion complejo $Cu(NH_3)_4^{2+}$ de color azul intenso.

y su constante de formación es

$$K_f = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]^4} = 5.0 \times 10^{13}$$

El valor tan grande de K_f indica que el ion complejo es muy estable en disolución y explica que haya una concentración muy baja de iones cobre(II) en el equilibrio.

EJEMPLO 16.15

Se agregan 0.20 moles de $CuSO_4$ a un litro de disolución de NH_3 1.20 *M*. ¿Cuál es la concentración de iones Cu^{2+} en el equilibrio?

Estrategia La adición de $CuSO_4$ a la disolución de NH_3 da como resultado la formación del ion complejo

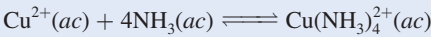
$$Cu^{2+}(ac) + 4NH_3(ac) \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+}(ac)$$

(*continúa*)

TABLA 16.4 Constantes de formación de iones complejos seleccionados en agua a 25°C

Ion complejo	Expresión de equilibrio	Constante de formación (K_f)
$Ag(NH_3)_2^+$	$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$	1.5×10^7
$Ag(CN)_2^-$	$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-$	1.0×10^{21}
$Cu(CN)_4^{2-}$	$Cu^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Cu(CN)_4^{2-}$	1.0×10^{25}
$Cu(NH_3)_4^{2+}$	$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2-}$	5.0×10^{13}
$Cd(CN)_4^{2-}$	$Cd^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Cd(CN)_4^{2-}$	7.1×10^{16}
CdI_4^{2-}	$Cd^{2+} + 4I^- \rightleftharpoons CdI_4^{2-}$	2.0×10^6
$HgCl_4^{2-}$	$Hg^{2+} + 4Cl^- \rightleftharpoons HgCl_4^{2-}$	1.7×10^{16}
HgI_4^{2-}	$Hg^{2+} + 4I^- \rightleftharpoons HgI_4^{2-}$	2.0×10^{30}
$Hg(CN)_4^{2-}$	$Hg^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Hg(CN)_4^{2-}$	2.5×10^{41}
$Co(NH_3)_6^{3+}$	$Co^{3+} + 6NH_3 \rightleftharpoons Co(NH_3)_6^{3+}$	5.0×10^{31}
$Zn(NH_3)_4^{2+}$	$Zn^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)_4^{2+}$	2.9×10^9

Con base en la tabla 16.4 podemos ver que la constante de formación (K_f) para esta reacción es muy grande; por consiguiente, la reacción se inclina mucho más a la derecha. En el equilibrio, la concentración de Cu^{2+} será muy pequeña. En términos muy generales, podemos suponer que esencialmente todos los iones Cu^{2+} disueltos terminan como iones $Cu(NH_3)_4^{2+}$. ¿Cuántos moles de NH_3 reaccionarán con 0.20 moles de Cu^{2+}? ¿Cuántos moles de $Cu(NH_3)_4^{2+}$ se producirán? Una muy pequeña cantidad de Cu^{2+} se presentará en el equilibrio. Establezca la expresión K_f para el equilibrio anterior a fin de encontrar el valor de $[Cu^{2+}]$.

Solución La cantidad consumida de NH_3 en la formación del ion complejo es 4×0.20 o 0.80 moles. (Observe que inicialmente están presentes en la disolución 0.20 moles Cu^{2+} y se necesitan cuatro moléculas de NH_3 para formar un ion complejo con un ion Cu^{2+}.) Por consiguiente, la concentración de NH_3 en el equilibrio es (1.20 – 0.80) mol/L de disolución o 0.40 *M*, y la de $Cu(NH_3)_4^{2+}$ es 0.20 mol/L de disolución o 0.20 *M*, igual a la concentración inicial de Cu^{2+}. [Hay una proporción de moles 1:1 entre Cu^{2+} y $Cu(NH_3)_4^{2+}$.] Como $Cu(NH_3)_4^{2+}$ se disocia en un grado menor se dice que la concentración de Cu^{2+} en el equilibrio será x y se escribe

$$K_f = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]^4}$$

$$5.0 \times 10^{13} = \frac{0.20}{x(0.40)^4}$$

Al resolver para obtener el valor de x y teniendo presente que el volumen de la disolución es de 1 L, tenemos

$$x = [Cu^{2+}] = 1.6 \times 10^{-13}\ M$$

Verificación El pequeño valor de $[Cu^{2+}]$ en el equilibrio, en comparación con 0.20 *M*, justifica sin lugar a dudas esta aproximación.

Ejercicio de práctica Si se disuelven 2.50 gramos de $CuSO_4$ en 9.0×10^2 mL de NH_3 0.30 *M*, ¿cuáles serán las concentraciones de Cu^{2+}, $Cu(NH_3)_4^{2+}$ y NH_3 en el equilibrio?

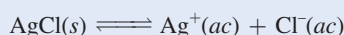
Problema similar: 16.75.

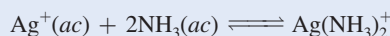
El efecto de la formación del ion complejo por lo general es *incrementar* la solubilidad de una sustancia, como lo muestra el ejemplo 16.16.

EJEMPLO 16.16

Calcule la solubilidad molar de AgCl en una disolución de NH_3 1.0 *M*.

Estrategia AgCl es sólo ligeramente soluble en agua

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(ac) + Cl^-(ac)$$

Los iones Ag^+ forman un ion complejo con NH_3 (vea la tabla 16.4)

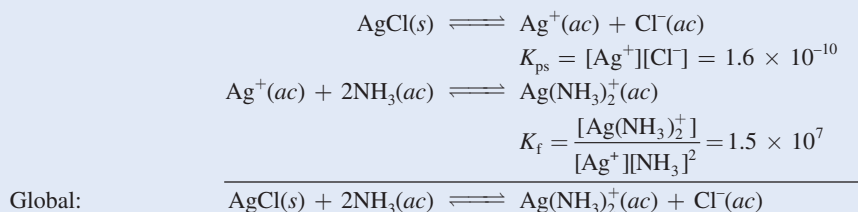
$$Ag^+(ac) + 2NH_3(ac) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$$

Al combinar estos dos equilibrios se obtiene el equilibrio global del proceso.

Solución *Paso 1:* Inicialmente, las especies en disolución son iones Ag^+ y Cl^-, así como NH_3. La reacción entre Ag^+ y NH_3 produce el ion complejo $Ag(NH_3)_2^+$.

(*continúa*)

Paso 2: Las reacciones en el equilibrio son

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(ac) + Cl^-(ac)$$
$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = 1.6 \times 10^{-10}$$
$$Ag^+(ac) + 2NH_3(ac) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(ac)$$
$$K_f = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} = 1.5 \times 10^7$$

Global: $AgCl(s) + 2NH_3(ac) \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+(ac) + Cl^-(ac)$

La constante de equilibrio K para la reacción global es el producto de las constantes de equilibrio de las reacciones individuales (vea la sección 14.2):

$$K = K_{ps}K_f = \frac{[Ag(NH_3)_2^+][Cl^-]}{[NH_3]^2}$$
$$= (1.6 \times 10^{-10})(1.5 \times 10^7)$$
$$= 2.4 \times 10^{-3}$$

Sea s la solubilidad molar de AgCl (mol/L). Los cambios en las concentraciones que resultan a partir de la formación del ion complejo se resumen como sigue:

	$AgCl(s)$	+	$2NH_3(ac)$	$\rightleftharpoons$	$Ag(NH_3)_2^+(ac)$	+	$Cl^-(ac)$
Inicial (M):			1.0		0.0		0.0
Cambio (M):	$-s$		$-2s$		$+s$		$+s$
Equilibrio (M):			$(1.0 - 2s)$		s		s

La constante de formación para $Ag(NH_3)_2^+$ es muy grande, de manera que la mayoría de los iones plata están presentes en la forma compleja. En ausencia de amoniaco tenemos, en el equilibrio, $[Ag^+] = [Cl^-]$. No obstante, como un resultado de la formación del ion complejo, podemos escribir $[Ag(NH_3)_2^+] = [Cl^-]$.

Paso 3:

$$K = \frac{(s)(s)}{(1.0 - 2s)^2}$$
$$2.4 \times 10^{-3} = \frac{s^2}{(1.0 - 2s)^2}$$

Al tomar la raíz cuadrada de ambos lados tenemos

$$0.049 = \frac{s}{1.0 - 2s}$$
$$s = 0.045\ M$$

Paso 4: En el equilibrio, 0.045 moles de AgCl se disuelven en 1 L de disolución de NH_3 1.0 M.

Verificación La solubilidad molar de AgCl en agua pura es 1.3×10^{-5} M. Por tanto, la formación del ion complejo $Ag(NH_3)_2^+$ mejora la solubilidad de AgCl (figura 16.12).

Problema similar: 16.78.

Ejercicio de práctica Calcule la solubilidad molar de AgBr en una disolución de NH_3 1.0 M.

Revisión de conceptos

¿Cuál de los compuestos mostrados aquí, al agregársele agua, aumentará la solubilidad de CdS? *a*) $LiNO_3$, *b*) Na_2SO_4, *c*) KCN, *d*) $NaClO_3$.

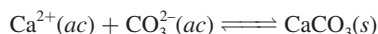
QUÍMICA *en acción*

¿Cómo se forma un cascarón de huevo?

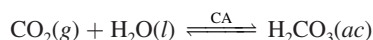
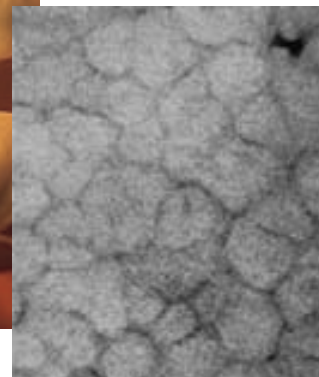
La formación de un cascarón de huevo de gallina es un ejemplo fascinante de un proceso de precipitación natural.

Un cascarón de huevo promedio pesa aproximadamente 5 g y es 40% calcio. La mayor parte del calcio en un cascarón de huevo se deposita en un periodo de 16 horas. Esto significa que este depósito se realiza a una velocidad de aproximadamente 125 mg por hora. Ninguna gallina puede consumir calcio con la suficiente rapidez para cubrir esta demanda. En lugar de ello, esta cantidad la proveen las masas óseas peculiares con las que cuentan los huesos largos de las gallinas, los cuales acumulan grandes reservas de calcio para la formación de los cascarones de huevo. [El calcio inorgánico componente del hueso es el fosfato de calcio $Ca_3(PO_4)_2$, un compuesto insoluble.] Si una gallina tiene una dieta deficiente en calcio, los cascarones de sus huevos se volverán paulatinamente más delgados; ¡quizá tenga que movilizar 10% de la cantidad total de calcio de sus huesos sólo para poner un huevo! Cuando su fuente de calcio es baja de manera constante, la producción de huevos finalmente se detiene.

El cascarón de huevo está compuesto en su mayor parte por calcita, una forma cristalina del carbonato de calcio ($CaCO_3$). Por lo general, las materias primas, Ca^{2+} y CO_3^{2-}, son transportadas por la sangre a la glándula productora del cascarón. El proceso de calcificación es una reacción de precipitación:

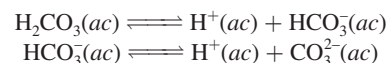
$$Ca^{2+}(ac) + CO_3^{2-}(ac) \rightleftharpoons CaCO_3(s)$$

En la sangre, los iones Ca^{2+} libres están en equilibrio con los iones calcio enlazados a proteínas. A medida que los iones libres son consumidos por la glándula productora del cascarón se producen más por la disociación del enlace proteína-calcio.

Los iones carbonato necesarios para la formación del cascarón son un subproducto metabólico. El dióxido de carbono producido durante el metabolismo se convierte en ácido carbónico (H_2CO_3) por medio de la enzima anhidrasa carbónica (CA):

$$CO_2(g) + H_2O(l) \xrightleftharpoons{CA} H_2CO_3(ac)$$

Huevos de gallina.

Micrografía de rayos X del cascarón de un huevo de gallina, que muestra columnas de calcita.

El ácido carbónico se ioniza por etapas para producir iones carbonato:

$$H_2CO_3(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + HCO_3^-(ac)$$
$$HCO_3^-(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + CO_3^{2-}(ac)$$

Los pollos no transpiran, por lo que deben jadear para enfriar sus cuerpos. El jadeo expulsa más CO_2 del cuerpo del pollo que la propia respiración normal. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el jadeo cambiará el equilibrio CO_2–H_2CO_3 mostrado anteriormente de derecha a izquierda, por lo que la concentración de los iones CO_3^{2-} en disolución descenderá, lo que dará como resultado cascarones de huevo delgados. Este problema se puede resolver dando a las gallinas agua carbonatada para beber en un clima caliente. El CO_2 disuelto en el agua añade CO_2 a los fluidos corporales de la gallina y cambia el equilibrio CO_2–H_2CO_3 hacia la derecha.

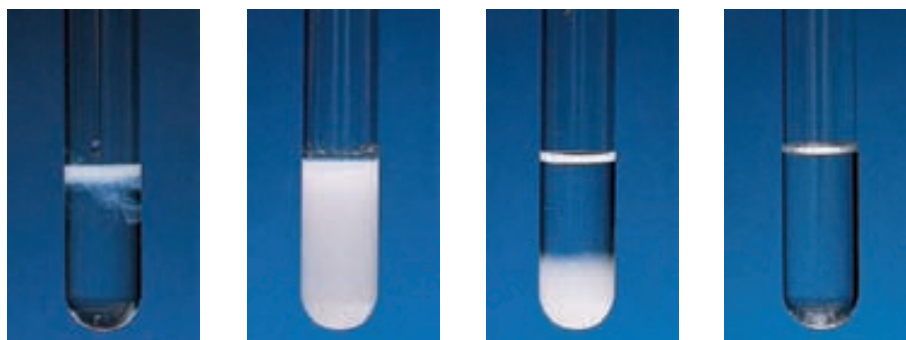
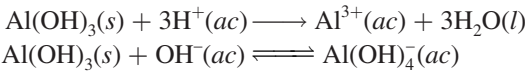



Figura 16.12 De izquierda a derecha: Formación del precipitado de AgCl cuando se agrega una disolución de $AgNO_3$ a una disolución de NaCl. Con la adición de una disolución de NH_3, el precipitado de AgCl se disuelve conforme los iones Ag^+ se convierten en iones $Ag(NH_3)_2^+$.

Todos los hidróxidos anfóteros son compuestos insolubles.

Por último, hay un tipo de hidróxidos, conocidos como *hidróxidos anfóteros*, que reaccionan tanto con ácidos como con bases. Entre éstos figuran $Al(OH)_3$, $Pb(OH)_2$, $Cr(OH)_3$, $Zn(OH)_2$ y $Cd(OH)_2$. Por ejemplo, el $Al(OH)_3$ reacciona con ácidos y bases de la siguiente manera:

$$Al(OH)_3(s) + 3H^+(ac) \longrightarrow Al^{3+}(ac) + 3H_2O(l)$$
$$Al(OH)_3(s) + OH^-(ac) \rightleftharpoons Al(OH)_4^-(ac)$$

El aumento en la solubilidad de $Al(OH)_3$ en un medio básico obedece a la formación del ion complejo $Al(OH)_4^-$, donde $Al(OH)_3$ actúa como ácido de Lewis y OH^- como base de Lewis. Otros hidróxidos anfóteros se comportan de manera semejante.

16.11 Aplicación del principio del producto de solubilidad al análisis cualitativo

En la sección 4.6 revisamos el principio del análisis gravimétrico, mediante el cual se mide la cantidad de un ion en una muestra desconocida. Aquí describiremos de manera breve el ***análisis cualitativo***, que se basa en la *determinación de los tipos de iones presentes en una disolución*. Centraremos la descripción sobre todo en los cationes.

No confundir los grupos en la tabla 16.5, basados en los productos de solubilidad, con los de la tabla periódica, basados en las configuraciones electrónicas de los elementos.

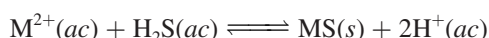
Hay unos 20 cationes comunes que se pueden analizar rápidamente en disolución acuosa. Estos cationes se dividen en cinco grupos de acuerdo con los productos de solubilidad de sus sales insolubles (tabla 16.5). Como una disolución desconocida puede contener desde uno hasta los 20 iones, todo análisis se debe hacer en forma sistemática, del grupo 1 al grupo 5. El

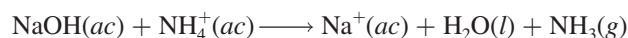
TABLA 16.5 Separación de cationes en grupos de acuerdo con sus reacciones de precipitación con diferentes reactivos

Grupo	Catión	Reactivos precipitantes	Compuesto insoluble	K_{ps}
1	Ag^+	HCl	AgCl	1.6×10^{-10}
	Hg_2^{2+}	↓	Hg_2Cl_2	3.5×10^{-18}
	Pb^{2+}		$PbCl_2$	2.4×10^{-4}
2	Bi^{3+}	H_2S	Bi_2S_3	1.6×10^{-72}
	Cd^{2+}	en disoluciones	CdS	8.0×10^{-28}
	Cu^{2+}	ácidas	CuS	6.0×10^{-37}
	Hg^{2+}	↓	HgS	4.0×10^{-54}
	Sn^{2+}		SnS	1.0×10^{-26}
3	Al^{3+}	H_2S	$Al(OH)_3$	1.8×10^{-33}
	Co^{2+}	en disoluciones	CoS	4.0×10^{-21}
	Cr^{3+}	básicas	$Cr(OH)_3$	3.0×10^{-29}
	Fe^{2+}	↓	FeS	6.0×10^{-19}
	Mn^{2+}		MnS	3.0×10^{-14}
	Ni^{2+}		NiS	1.4×10^{-24}
	Zn^{2+}		ZnS	3.0×10^{-23}
4	Ba^{2+}	Na_2CO_3	$BaCO_3$	8.1×10^{-9}
	Ca^{2+}	↓	$CaCO_3$	8.7×10^{-9}
	Sr^{2+}		$SrCO_3$	1.6×10^{-9}
5	K^+	No hay reactivo	Ninguno	
	Na^+	precipitante	Ninguno	
	NH_4^+		Ninguno	

procedimiento general para separar estos 20 iones comprende la adición de reactivos precipitantes a una disolución desconocida.

- **Cationes del grupo 1.** Cuando se agrega HCl diluido a la disolución desconocida, sólo precipitan los iones Ag^+, Hg_2^{2+} y Pb^{2+} como cloruros insolubles. Todos los demás iones, cuyos cloruros son solubles, quedan en la disolución.
- **Cationes del grupo 2.** Después de que los precipitados de cloruro se han separado por filtración, se hace reaccionar sulfuro de hidrógeno con la disolución desconocida acidificada. En estas condiciones, la concentración de los iones S^{2-} que quedan disueltos es insignificante. Por tanto, la precipitación de los sulfuros metálicos se representa mejor como

$$M^{2+}(ac) + H_2S(ac) \rightleftharpoons MS(s) + 2H^+(ac)$$

  Al añadir ácido a la disolución, este equilibrio se desplaza hacia la izquierda, de manera que sólo precipitarán de la disolución los sulfuros metálicos menos solubles, es decir, los que tengan valores de K_{ps} más bajos. Éstos son el Bi_2S_3, CdS, CuS, HgS y SnS (vea la tabla 16.5).
- **Cationes del grupo 3.** En esta etapa se agrega hidróxido de sodio a la disolución para hacerla básica. Esto hace que el equilibrio anterior se desplace hacia la derecha. Por tanto, ahora precipitarán los sulfuros más solubles (CoS, FeS, MnS, NiS, ZnS). Observe que los iones Al^{3+} y Cr^{3+} en realidad precipitan como hidróxidos, $Al(OH)_3$ y $Cr(OH)_3$ y no como sulfuros, ya que los hidróxidos son menos solubles. En seguida se filtra la disolución para separar los sulfuros y los hidróxidos insolubles.
- **Cationes del grupo 4.** Después de que los cationes de los grupos 1, 2 y 3 se hayan eliminado de la disolución, se agrega carbonato de sodio a la disolución básica para precipitar los iones Ba^{2+}, Ca^{2+} y Sr^{2+} como $BaCO_3$, $CaCO_3$ y $SrCO_3$. Estos precipitados también se separan de la disolución por filtración.
- **Cationes del grupo 5.** En esta etapa, los únicos cationes que posiblemente queden en la disolución son Na^+, K^+ y NH_4^+. La presencia del NH_4^+ se puede verificar añadiendo hidróxido de sodio:

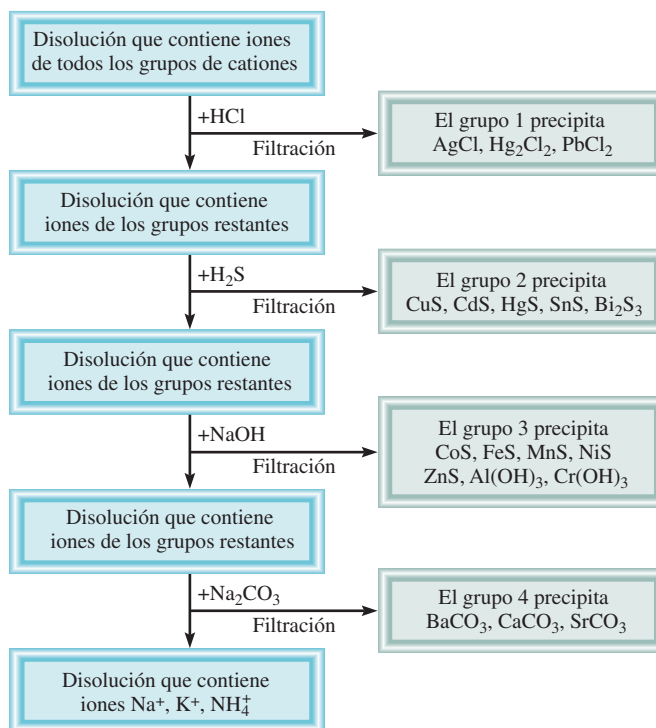
$$NaOH(ac) + NH_4^+(ac) \longrightarrow Na^+(ac) + H_2O(l) + NH_3(g)$$

  Es posible detectar el amoniaco gaseoso por su olor característico o por el cambio de color rojo a azul del papel tornasol húmedo cuando se coloca encima (no en contacto) de la disolución. Para confirmar la presencia de los iones Na^+ y K^+, por lo general se emplea la prueba o ensaye a la flama. Se humedece una porción de alambre de platino (elegido éste por ser inerte) con la disolución y se quema a la flama de un mechero de Bunsen. Cada tipo de ion metálico produce un color característico cuando se calienta de esta manera. Por ejemplo, los iones Na^+ emiten un color amarillo, el color de los iones K^+ es violeta y el de los iones Cu^{2+} es verde (figura 16.13).

Como el NaOH se agrega en el grupo 3 y el Na_2CO_3 se agregó en el grupo 4, la prueba de la flama para los iones Na^+ se lleva a cabo utilizando la disolución original.

El diagrama de flujo que muestra la figura 16.14 resume este procedimiento para separar los iones metálicos.

Deben mencionarse dos puntos relacionados con el análisis cualitativo. Primero, la separación de los cationes en grupos debe ser lo más selectiva posible. Esto significa que hay que elegir los aniones que se agreguen como reactivos de tal forma que precipite el menor número de tipos de cationes. Por ejemplo, todos los cationes del grupo 1 también forman sulfuros insolubles, de manera que si el H_2S se hiciera reaccionar desde el principio con la disolución, podrían precipitar hasta siete sulfuros diferentes (los sulfuros de los grupos 1 *y* 2), lo cual no es deseable. En segundo lugar, la separación de los cationes en cada etapa debe ser tan completa como sea posible. Por ejemplo, si no se agrega suficiente HCl a la disolución desconocida para separar todos los cationes del grupo 1, éstos precipitarán con los cationes del grupo 2 como sulfuros insolubles. Esto interfiere con el análisis químico ulterior y lleva a conclusiones erróneas.

Figura 16.13 De izquierda a derecha: Colores de las flamas del litio, sodio, potasio y cobre.

Figura 16.14 Diagrama de flujo para la separación de los cationes en el análisis cualitativo.

Ecuaciones básicas

$$pK_a = -\log K_a \quad (16.3)$$

Definición de pK_a.

$$pH = pK_a + \log\frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]} \quad (16.4)$$

Ecuación de Henderson-Hasselbalch.

Resumen de conceptos

1. El efecto del ion común tiende a suprimir la ionización de un ácido débil o una base débil. Esta acción puede explicarse mediante el principio de Le Châtelier.
2. Una disolución amortiguadora es una combinación de un ácido débil y su base conjugada débil (provista por una sal) o una base débil y su ácido conjugado débil (provisto por una sal); la disolución reacciona con pequeñas cantidades de ácido o base que se le agregan, de tal forma que el pH de la disolución permanece casi constante. Los sistemas amortiguadores tienen una función vital en el mantenimiento del pH de los fluidos corporales.
3. El pH en el punto de equivalencia de una valoración ácido-base depende de la hidrólisis de la sal formada en la reacción de neutralización. Para las valoraciones ácido fuerte-base fuerte, el pH en el punto de equivalencia es 7; para las valoraciones ácido débil-base fuerte, el pH en el punto de equivalencia es mayor que 7; para las valoraciones ácido fuerte-base débil, el pH en el punto de equivalencia es menor que 7.
4. Los indicadores ácido-base son ácidos o bases orgánicos débiles que cambian de color cerca del punto de equivalencia en una reacción de neutralización ácido-base.
5. El producto de solubilidad K_{ps} expresa el equilibrio entre un sólido y sus iones en disolución. La solubilidad se puede encontrar a partir de K_{ps} y viceversa.
6. La presencia de un ion común disminuye la solubilidad de una sal ligeramente soluble.
7. La solubilidad de las sales ligeramente solubles que contienen aniones básicos se incrementa a medida que la concentración del ion hidrógeno aumenta. La solubilidad de las sales con aniones derivados de ácidos fuertes no se ve afectada por el pH.
8. Los iones complejos se forman en disolución mediante la combinación de un catión metálico con una base de Lewis. La constante de formación K_f mide la tendencia para la formación de un ion complejo específico. La formación del ion complejo puede incrementar la solubilidad de una sustancia insoluble.
9. El análisis cualitativo es la identificación de cationes y aniones en disolución.

Términos básicos

Análisis cualitativo, p. 754
Constante de formación (K_f), p. 749
Disolución amortiguadora, p. 717
Efecto del ion común, p. 714
Ion complejo, p. 749
Producto de solubilidad (K_{ps}) p. 735
Punto final, p. 732
Solubilidad, p. 737
Solubilidad molar, p. 737

Preguntas y problemas[1]

El efecto del ion común

Preguntas de repaso

16.1 Utilice el principio de Le Châtelier para explicar cómo se modifica el pH de una disolución por el efecto del ion común.

16.2 Describa el efecto que se tiene en el pH (aumento, disminución o sin cambio) al agregar: *a*) acetato de potasio a una disolución de ácido acético; *b*) nitrato de amonio a una disolución de amoniaco; *c*) formiato de sodio (HCOONa) a una disolución de ácido fórmico (HCOOH); *d*) cloruro de potasio a una disolución de ácido clorhídrico; *e*) yoduro de bario a una disolución de ácido yodhídrico.

16.3 Defina pK_a de un ácido débil. ¿Cuál es la relación entre el valor de pK_a y la fuerza del ácido? Haga lo mismo para una base débil.

16.4 Los valores de pK_a de dos ácidos monopróticos HA y HB son 5.9 y 8.1, respectivamente. ¿Cuál de los dos es el ácido más fuerte?

[1] La temperatura es de 25°C para todos los problemas.

Problemas

16.5 Determine el pH de: *a*) una disolución de CH_3COOH 0.40 *M*, *b*) una disolución de CH_3COOH 0.40 *M* y CH_3COONa 0.20 *M*.

16.6 Determine el pH de: *a*) una disolución de NH_3 0.20 *M*, *b*) una disolución de NH_3 0.20 *M* y NH_4Cl 0.30 *M*.

Disoluciones amortiguadoras

Preguntas de repaso

16.7 ¿Qué es una disolución amortiguadora? ¿Cuál es su composición?

16.8 ¿Cuál de las siguientes disoluciones tiene la mayor capacidad amortiguadora?: *a*) CH_3COONa 0.40 *M*/ CH_3COOH 0.20 *M*, *b*) CH_3COONa 0.40 *M* / CH_3COOH 0.60 *M*, y *c*) CH_3COONa 0.30 *M* / CH_3COOH 0.60 *M*.

Problemas

16.9 Identifique cuáles de los siguientes pares en disolución son sistemas amortiguadores: *a*) KCl/HCl, *b*) $KHSO_4$/ H_2SO_4, *c*) Na_2HPO_4/NaH_2PO_4, *d*) KNO_2/HNO_2.

16.10 ¿Cuáles de los siguientes pares en disolución pueden actuar como un sistema amortiguador? *a*) KCN/HCN, *b*) Na_2SO_4/$NaHSO_4$, *c*) NH_3/NH_4NO_3, *d*) NaI/HI.

16.11 Calcule el pH de un sistema amortiguador formado por NH_3 0.15 *M*/NH_4Cl 0.35 *M*.

16.12 Calcule el pH de las dos disoluciones amortiguadoras siguientes: *a*) CH_3COONa 2.0 *M*/CH_3COOH 2.0 *M*. *b*) CH_3COONa 0.20 *M*/CH_3COOH 0.20 *M*. ¿Cuál amortiguador es más eficaz? ¿Por qué?

16.13 Un sistema amortiguador de bicarbonato-ácido carbónico tiene un pH de 8.00. Calcule la proporción de concentración de ácido carbónico (H_2CO_3) respecto de la concentración del ion bicarbonato (HCO_3^-).

16.14 ¿Cuál es el pH de un sistema amortiguador de Na_2HPO_4 0.10 *M*/KH_2PO_4 0.15 *M*?

16.15 El pH de una disolución amortiguadora de acetato de sodio-ácido acético es 4.50. Calcule la proporción $[CH_3COO^-]/[CH_3COOH]$.

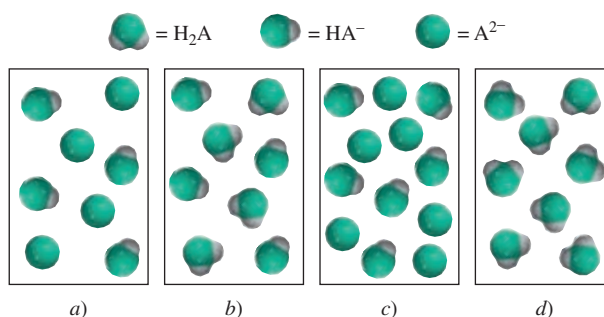
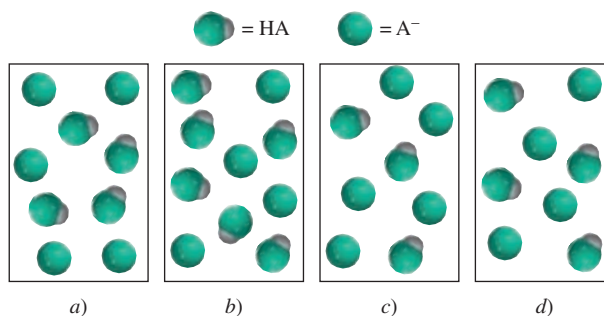
16.16 El pH del plasma sanguíneo es 7.40. Suponiendo que el sistema amortiguador principal es el de HCO_3^-/H_2CO_3, calcule la proporción $[HCO_3^-]/[H_2CO_3]$. ¿El amortiguador es más eficaz cuando se agrega un ácido o cuando se agrega una base?

16.17 Calcule el pH del sistema amortiguador de NH_3 0.20 *M*/ NH_4Cl 0.20 *M*. ¿Cuál es el pH de la disolución amortiguadora después de añadir 10.0 mL de HCl 0.10 *M* a 65.0 mL del sistema amortiguador?

16.18 Calcule el pH de 1.00 L de una disolución amortiguadora de CH_3COONa 1.00 *M*/CH_3COOH 1.00 *M* antes y después de agregar: *a*) 0.080 moles de NaOH, *b*) 0.12 moles de HCl. (Suponga que no hay cambio de volumen.)

16.19 Un ácido diprótico, H_2A, tiene las siguientes constantes de ionización: $K_{a_1} = 1.1 \times 10^{-3}$ y $K_{a_2} = 2.5 \times 10^{-6}$. Para preparar una disolución amortiguadora de pH 5.80, ¿cuál de las dos combinaciones escogería?: $NaHA/H_2A$ o $Na_2A/NaHA$.

16.20 A una estudiante se le pide que prepare una disolución amortiguadora de pH = 8.60, utilizando uno de los siguientes ácidos débiles: HA ($K_a = 2.7 \times 10^{-3}$), HB ($K_a = 4.4 \times 10^{-6}$), HC ($K_a = 2.6 \times 10^{-9}$). ¿Cuál ácido debería escoger y por qué?

16.21 Los diagramas mostrados aquí contienen uno o más de los compuestos: H_2A, NaHA y Na_2A, donde H_2A es un ácido diprótico débil. 1) ¿Cuál de las disoluciones puede actuar como disolución amortiguadora? 2) ¿Cuál es la disolución amortiguadora más efectiva? Las moléculas de agua y los iones Na^+ se omitieron con fines de claridad.

16.22 Los diagramas mostrados aquí representan disoluciones que contienen un ácido débil HA ($pK_a = 5.00$) y su sal de sodio NaA. 1) Calcule el pH de las disoluciones. 2) ¿Cuál es el pH después de la adición de 0.1 moles de iones H^+ a la disolución *a*)? 3) ¿Cuál es el pH después de agregar 0.1 moles de iones OH^- a la disolución *d*)? Trate cada esfera como 0.1 mol.

Valoraciones ácido-base

Preguntas de repaso

16.23 Haga una breve descripción de lo que sucede en una valoración ácido-base.

16.24 Trace un bosquejo de las curvas de valoración para las siguientes valoraciones ácido-base: *a*) HCl frente a NaOH, *b*) HCl frente a CH_3NH_2, *c*) CH_3COOH frente a NaOH. En cada caso, la base se agrega al ácido contenido en un matraz Erlenmeyer. Las gráficas deberán in-

dicar el pH en el eje de las ordenadas (*y*) y el volumen de base añadida en el eje de las abscisas (*x*).

Problemas

16.25 Una muestra de 0.2688 g de un ácido monoprótico neutraliza 16.4 mL de una disolución de KOH 0.08133 *M*. Calcule la masa molar del ácido.

16.26 Una cantidad de 5.00 g de un ácido diprótico se disolvió en agua y se llevó a exactamente 250 mL. Calcule la masa molar del ácido si 25.0 mL de esta disolución consumió 11.1 mL de KOH 1.00 *M* en la neutralización. Suponga que se neutralizaron los dos protones del ácido.

16.27 En un experimento de valoración, 12.5 mL de H_2SO_4 0.500 *M* neutralizan a 50.0 mL de NaOH. ¿Cuál es la concentración de la disolución de NaOH?

16.28 En un experimento de valoración, 20.4 mL de HCOOH 0.883 *M* neutralizan a 19.3 mL de $Ba(OH)_2$. ¿Cuál es la concentración de la disolución de $Ba(OH)_2$?

16.29 Una muestra de 0.1276 g de un ácido monoprótico desconocido se disolvió en 25.0 mL de agua y se valoró con una disolución de NaOH 0.0633 *M*. El volumen de la base necesario para llegar al punto de equivalencia fue de 18.4 mL. *a*) Calcule la masa molar del ácido. *b*) Después de añadir 10.0 mL de base, el pH medido fue de 5.87. ¿Cuál es el valor de K_a del ácido desconocido?

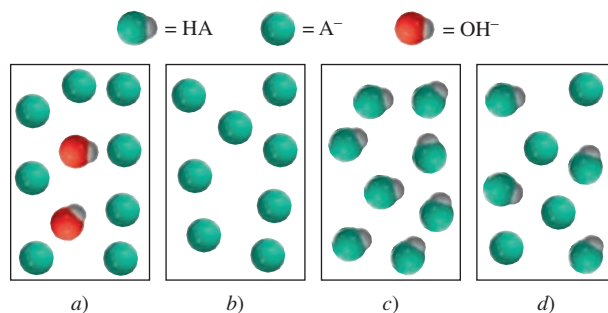
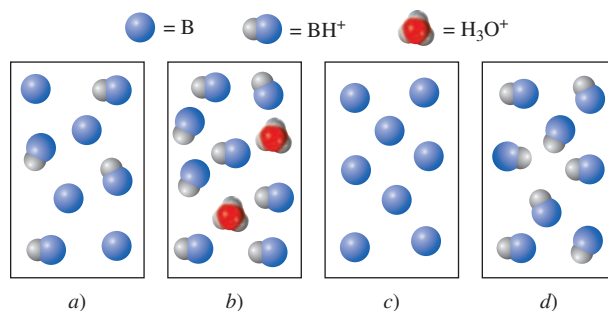
16.30 Se prepara una disolución al mezclar 5.00×10^2 mL de NaOH 0.167 *M* con 5.00×10^2 mL de CH_3COOH 0.100 *M*. Calcule las concentraciones en el equilibrio de H^+, CH_3COOH, CH_3COO^-, OH^- y Na^+.

16.31 Calcule el pH en el punto de equivalencia en la valoración de HCl 0.20 *M* con metilamina (CH_3NH_2) 0.20 *M* (vea la tabla 15.4).

16.32 Calcule el pH en el punto de equivalencia en la valoración de HCOOH 0.10 *M* con NaOH 0.10 *M*.

16.33 Una disolución de 25.0 mL de CH_3COOH 0.100 *M* se valora con una disolución de KOH 0.200 *M*. Calcule el pH después de las siguientes adiciones a la disolución de KOH: *a*) 0.0 mL, *b*) 5.0 mL, *c*) 10.0 mL, *d*) 12.5 mL, *e*) 15.0 mL.

16.34 Una disolución de 10.0 mL de NH_3 0.300 *M* se valora con una disolución de HCl 0.100 *M*. Calcule el pH después de las siguientes adiciones a la disolución de HCl: *a*) 0.0 mL, *b*) 10.0 mL, *c*) 20.0 mL, *d*) 30.0 mL, *e*) 40.0 mL.

16.35 Los diagramas mostrados aquí representan disoluciones en las diferentes etapas de valoración de un ácido débil HA con NaOH. Identifique la disolución correspondiente a 1) la etapa inicial antes de la adición de NaOH, 2) el punto medio con respecto al punto de equivalencia, 3) el punto de equivalencia, 4) más allá del punto de equivalencia. ¿El pH es mayor que, menor que, o igual a 7 en el punto de equivalencia? Las moléculas de agua y los iones Na^+ se han omitido con fines de claridad.

16.36 Los diagramas mostrados aquí representan disoluciones en las diferentes etapas de la valoración de una base débil B (como NH_3) con HCl. Identifique la disolución que corresponde a 1) la etapa inicial antes de la adición de HCl, 2) el punto medio con respecto al punto de equivalencia, 3) el punto de equivalencia, 4) más allá del punto de equivalencia. ¿El pH es mayor que, menor que o igual a 7 en el punto de equivalencia? Las moléculas de agua y los iones Cl^- se han omitido con fines de claridad.

Indicadores ácido-base

Preguntas de repaso

16.37 Explique cómo funciona un indicador en una valoración ácido-base. ¿Qué criterios se siguen para elegir un indicador en una valoración ácido-base particular?

16.38 La cantidad de indicador utilizado en una valoración ácido-base debe ser pequeña. ¿Por qué?

Problemas

16.39 Consulte la tabla 16.1 y especifique qué indicador o indicadores utilizaría en las siguientes valoraciones: *a*) HCOOH frente a NaOH, *b*) HCl frente a KOH, *c*) HNO_3 frente a CH_3NH_2.

16.40 Una estudiante realizó una valoración ácido-base añadiendo una disolución de NaOH desde una bureta a una disolución de HCl contenida en un matraz Erlenmeyer. Utilizó fenolftaleína como indicador. En el punto de equivalencia detectó un color rosa tenue. Sin embargo, después de unos minutos, la disolución gradualmente se hizo incolora. ¿Qué supone que sucedió?

16.41 La constante de ionización K_a de un indicador HIn es 1.0×10^{-6}. El color de la forma no ionizada es rojo y el de la forma ionizada es amarillo. ¿Qué color tiene este indicador en una disolución de pH 4.00?

16.42 El valor de K_a de cierto indicador es 2.0×10^{-6}. El color de la forma HIn es verde y el color de la forma In^- es rojo. Se añaden unas cuantas gotas del indicador a una disolución de HCl, que luego se valora con una disolución de NaOH. ¿A qué pH cambia de color el indicador?

Equilibrios de solubilidad

Preguntas de repaso

16.43 Utilice $BaSO_4$ para describir la diferencia entre solubilidad, solubilidad molar y producto de solubilidad.

16.44 ¿Por qué normalmente no se calculan los valores de K_{ps} para los compuestos iónicos solubles?

16.45 Escriba las ecuaciones balanceadas y las expresiones del producto de solubilidad para los equilibrios de solubilidad de los compuestos siguientes: *a*) CuBr, *b*) ZnC_2O_4, *c*) Ag_2CrO_4, *d*) Hg_2Cl_2, *e*) $AuCl_3$, *f*) $Mn_3(PO_4)_2$.

16.46 Escriba la expresión del producto de solubilidad para el compuesto iónico A_xB_y.

16.47 ¿Cómo podemos predecir si se forma un precipitado cuando se mezclan dos disoluciones?

16.48 El cloruro de plata tiene un valor de K_{ps} mayor que el del carbonato de plata (vea la tabla 16.2). ¿Esto significa que el AgCl también tiene una solubilidad molar mayor que la del Ag_2CO_3?

Problemas

16.49 Calcule la concentración de los iones en las siguientes disoluciones saturadas: *a*) $[I^-]$ en una disolución de AgI con $[Ag^+] = 9.1 \times 10^{-9}$ *M*, *b*) $[Al^{3+}]$ en una disolución de $Al(OH)_3$ con $[OH^-] = 2.9 \times 10^{-9}$ *M*.

16.50 Con los datos de solubilidad que se dan, calcule los productos de solubilidad de los compuestos siguientes: *a*) SrF_2, 7.3×10^{-2} g/L, *b*) Ag_3PO_4, 6.7×10^{-3} g/L.

16.51 La solubilidad molar de $MnCO_3$ es 4.2×10^{-6} *M*. ¿Cuál es el valor de K_{ps} de este compuesto?

16.52 La solubilidad molar de un compuesto iónico MX (masa molar = 346 g) es 4.63×10^{-3} g/L. ¿Cuál es el valor de K_{ps} del compuesto?

16.53 La solubilidad molar de un compuesto iónico M_2X_3 (masa molar = 288 g) es 3.6×10^{-17} g/L. ¿Cuál es el valor de K_{ps} del compuesto?

16.54 Con los datos de la tabla 16.2, calcule la solubilidad molar de CaF_2.

16.55 ¿Cuál es el pH de una disolución saturada de hidróxido de zinc?

16.56 El pH de una disolución saturada de un hidróxido metálico MOH es 9.68. Calcule K_{ps} del compuesto.

16.57 Si se añaden 20.0 mL de $Ba(NO_3)_2$ 0.10 *M* a 50.0 mL de Na_2CO_3 0.10 *M*, ¿precipitará $BaCO_3$?

16.58 Se mezcla un volumen de 75 mL de NaF 0.060 *M* con 25 mL de $Sr(NO_3)_2$ 0.15 *M*. Calcule las concentraciones de NO_3^-, Na^+, Sr^{2+} y F^- en la disolución final (K_{ps} de $SrF_2 = 2.0 \times 10^{-10}$).

Precipitación fraccionada

Problemas

16.59 Se añade lentamente NaI sólido a una disolución de Cu^+ 0.010 *M* y Ag^+ 0.010 *M*. *a*) ¿Cuál compuesto empezará a precipitar primero? *b*) Calcule $[Ag^+]$ en el momento justo en el que el CuI comience a precipitar. *c*) ¿Cuál es el porcentaje de Ag^+ remanente en la disolución en este punto?

16.60 Encuentre el intervalo de pH aproximado que sea adecuado para separar iones Fe^{3+} y Zn^{2+} por precipitación de $Fe(OH)_3$ de una disolución que inicialmente tiene ambos iones, cada uno con una concentración 0.010 *M*.

El efecto del ion común y la solubilidad

Preguntas de repaso

16.61 ¿Cómo influye el efecto del ion común en los equilibrios de solubilidad? Utilice el principio de Le Châtelier para explicar la disminución de la solubilidad de $CaCO_3$ en una disolución de Na_2CO_3.

16.62 La solubilidad molar de AgCl en una disolución de $AgNO_3$ 6.5×10^{-3} *M* es 2.5×10^{-8} *M*. ¿Cuáles de las siguientes suposiciones son razonables para estimar K_{ps} a partir de estos datos?

a) El valor de K_{ps} es el mismo que la solubilidad.

b) El valor de K_{ps} de AgCl es igual en $AgNO_3$ 6.5×10^{-3} *M* que en agua pura.

c) La solubilidad de AgCl es independiente de la concentración de $AgNO_3$.

d) $[Ag^+]$ en la disolución no cambia de manera significativa al agregar AgCl a una disolución de $AgNO_3$ 6.5×10^{-3} *M*.

e) Después de añadir AgCl a $AgNO_3$ 6.5×10^{-3} *M*, $[Ag^+]$ en la disolución es la misma que en el agua pura.

Problemas

16.63 ¿Cuántos gramos de $CaCO_3$ se disolverán en 3.0×10^2 mL de $Ca(NO_3)_2$ 0.050 *M*?

16.64 El producto de solubilidad de $PbBr_2$ es 8.9×10^{-6}. Determine la solubilidad molar: *a*) en agua pura, *b*) en una disolución de KBr 0.20 *M*, *c*) en una disolución de $Pb(NO_3)_2$ 0.20 *M*.

16.65 Calcule la solubilidad molar de AgCl en 1.00 L de una disolución que contiene 10.0 g de $CaCl_2$ disuelto.

16.66 Calcule la solubilidad molar de $BaSO_4$: *a*) en agua, *b*) en una disolución que contiene iones SO_4^{2-} 1.0 *M*.

El pH y la solubilidad

Problemas

16.67 ¿Cuáles de los siguientes compuestos iónicos serán más solubles en una disolución ácida que en agua? *a*) $BaSO_4$, *b*) $PbCl_2$, *c*) $Fe(OH)_3$, *d*) $CaCO_3$.

16.68 ¿Cuáles de los siguientes compuestos serán más solubles en una disolución ácida que en agua pura? *a*) CuI, *b*) Ag_2SO_4, *c*) $Zn(OH)_2$, *d*) BaC_2O_4, *e*) $Ca_3(PO_4)_2$.

16.69 Compare la solubilidad molar de $Mg(OH)_2$ en agua y en una disolución amortiguadora con un pH de 9.0.

16.70 Calcule la solubilidad molar de $Fe(OH)_2$ en una disolución amortiguadora con: *a*) un pH de 8.00, *b*) un pH de 10.00.

16.71 El producto de solubilidad de $Mg(OH)_2$ es 1.2×10^{-11}. ¿Cuál es la mínima concentración de OH^- que se debe tener (por ejemplo, añadiendo NaOH) para que la concentración de Mg^{2+} sea inferior a 1.0×10^{-10} *M* en una disolución de $Mg(NO_3)_2$?

16.72 Determine si se formará un precipitado al añadir 2.00 mL de NH_3 0.60 *M* a 1.0 L de $FeSO_4$ 1.0×10^{-3} *M*.

Los equilibrios de iones complejos y la solubilidad

Preguntas de repaso

16.73 Explique cómo se forman los complejos que se muestran en la tabla 16.4 en función de la teoría ácido-base de Lewis.

16.74 Dé un ejemplo para demostrar el efecto general de la formación de un ion complejo en la solubilidad.

Problemas

16.75 Si 2.50 g de $CuSO_4$ se disuelven en 9.0×10^2 mL de NH_3 0.30 *M*, ¿cuáles son las concentraciones de Cu^{2+}, $Cu(NH_3)_4^{2+}$ y NH_3 en el equilibrio?

16.76 Calcule las concentraciones en el equilibrio de Cd^{2+}, $Cd(CN)_4^{2-}$ y CN^- cuando se disuelven 0.50 g de $Cd(NO_3)_2$ en 5.0×10^2 mL de NaCN 0.50 *M*.

16.77 Si se añade NaOH a una disolución de Al^{3+} 0.010 *M*, ¿cuál será la especie predominante en el equilibrio: $Al(OH)_3$ o $Al(OH)_4^-$? El pH de la disolución es 14.00. [K_f de $Al(OH)_4^- = 2.0 \times 10^{33}$.]

16.78 Calcule la solubilidad molar de AgI en una disolución de NH_3 1.0 *M*.

16.79 Tanto Ag^+ como Zn^{2+} forman iones complejos con NH_3. Escriba las ecuaciones balanceadas para estas reacciones. Sin embargo, el $Zn(OH)_2$ es soluble en NaOH 6 *M*, pero no el AgOH. Explique esto.

16.80 Explique, por medio de ecuaciones iónicas balanceadas, por qué: *a*) CuI_2 se disuelve en una disolución de amoniaco, *b*) AgBr se disuelve en una disolución de NaCN, *c*) $HgCl_2$ se disuelve en una disolución de KCl.

Análisis cualitativo

Preguntas de repaso

16.81 Describa el procedimiento general del análisis cualitativo.

16.82 Dé dos ejemplos de iones metálicos de cada uno de los grupos (del 1 al 5) del esquema del análisis cualitativo.

Problemas

16.83 En un análisis de cationes del grupo 1, una estudiante obtiene un precipitado que contiene AgCl y $PbCl_2$. Sugiera un reactivo que le permita separar AgCl(*s*) de $PbCl_2$(*s*).

16.84 En un análisis de cationes del grupo 1, una estudiante agrega HCl a una disolución desconocida para hacer que $[Cl^-] = 0.15$ *M* y logra que precipite una parte de $PbCl_2$. Calcule la concentración de Pb^{2+} remanente en disolución.

16.85 Tanto KCl como NH_4Cl son sólidos blancos. Sugiera un reactivo que permita diferenciar entre estos dos compuestos.

16.86 Describa una prueba simple que permita distinguir entre $AgNO_3$(*s*) y $Cu(NO_3)_2$(*s*).

Problemas complementarios

16.87 El intervalo de un sistema amortiguador se define por la ecuación pH = p$K_a \pm 1$. Calcule el intervalo de la relación [base conjugada]/[ácido] que corresponde a esta ecuación.

16.88 El valor de pK_a del indicador anaranjado del metilo es 3.46. ¿En qué intervalo de pH se producirá el cambio del indicador de 90% de la forma HIn a 90% de la forma In^-?

16.89 Bosqueje la curva de valoración de un ácido débil contra una base fuerte, como la que se muestra en la figura 16.5. En su gráfico indique el volumen de la base consumida en el punto de equivalencia así como en el punto de semiequivalencia, es decir, el punto en el que se ha neutralizado la mitad del ácido. Muestre cómo se puede medir el pH de la disolución en el punto de semiequivalencia. Utilice la ecuación (16.4) para explicar cómo se puede determinar el valor de pK_a del ácido con este procedimiento.

16.90 Se añadió un volumen de 200 mL de una disolución de NaOH a 400 mL de una disolución de HNO_2 2.00 *M*. El pH de la disolución resultante de la mezcla fue de 1.50 unidades mayor que el de la disolución ácida original. Calcule la molaridad de la disolución de NaOH.

16.91 El valor de pK_a del ácido butírico (HBut) es 4.7. Calcule el valor de K_b del ion butirato (But^-).

16.92 Se prepara una disolución mezclando 5.00×10^{-2} mL de NaOH 0.167 *M* con 5.0×10^2 mL de HCOOH 0.100 *M*. Calcule las concentraciones de H^+, HCOOH, $HCOO^-$, OH^- y Na^+ en el equilibrio.

16.93 El $Cd(OH)_2$ es un compuesto insoluble, pero se disuelve en un exceso de disolución de NaOH. Escriba la ecuación iónica balanceada para esta reacción. ¿Qué tipo de reacción es?

16.94 Un estudiante mezcla 50.0 mL de $Ba(OH)_2$ 1.00 *M* con 86.4 mL de H_2SO_4 0.494 *M*. Calcule la masa de $BaSO_4$ formada y el pH de la disolución resultante de la mezcla.

16.95 ¿En cuál de las siguientes reacciones se le llama producto de solubilidad a la constante de equilibrio?

a) $Zn(OH)_2(s) + 2OH^-(ac) \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-}(ac)$

b) $3Ca^{2+}(ac) + 2PO_4^{3-}(ac) \rightleftharpoons Ca_3(PO_4)_2(s)$

c) $CaCO_3(s) + 2H^+(ac) \rightleftharpoons Ca^{2+}(ac) + H_2O(l) + CO_2(g)$

d) $PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(ac) + 2I^-(ac)$

16.96 Una tetera de 2.0 L contiene 116 g de una costra (residuos de $CaCO_3$) que se ha acumulado por hervir agua. ¿Cuántas veces tendría que llenarse la tetera con agua destilada para eliminar todo el sedimento a la temperatura de 25°C?

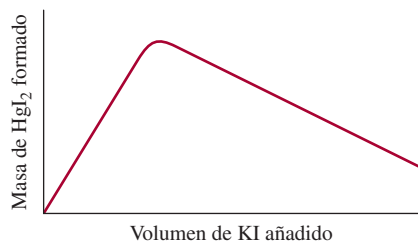
16.97 Se mezclan volúmenes iguales de $AgNO_3$ 0.12 *M* y $ZnCl_2$ 0.14 *M*. Calcule las concentraciones de Ag^+, Cl^-, Zn^{2+} y NO_3^- en el equilibrio.

16.98 Calcule la solubilidad (en g/L) de Ag_2CO_3.

16.99 Encuentre el intervalo de pH aproximado que sea apropiado para separar Mg^{2+} y Zn^{2+} por precipitación de $Zn(OH)_2$ de una disolución que inicialmente tiene una concentración 0.010 *M* de cada uno de estos iones.

16.100 Un volumen de 25.0 mL de HCl 0.100 *M* se valora con una disolución de CH_3NH_2 0.100 *M* que se añade por medio de una bureta. Calcule los valores de pH de la disolución: *a*) después de añadir 10.0 mL de disolución de CH_3NH_2, *b*) después de añadir 25.0 mL de esta disolución, *c*) después de añadir 35.0 mL de esta disolución.

16.101 La solubilidad molar de $Pb(IO_3)_2$ en una disolución de $NaIO_3$ 0.10 *M* es 2.4×10^{-11} mol/L. ¿Cuál es el valor de K_{ps} de $Pb(IO_3)_2$?

16.102 Cuando se añadió una disolución de KI a una disolución de cloruro de mercurio(II), se formó un precipitado de yoduro de mercurio(II). Un estudiante realizó una gráfica de la masa del precipitado contra el volumen de la disolución de KI añadida y obtuvo el siguiente resultado. Explique el significado de esta gráfica.

16.103 El bario es una sustancia tóxica que produce efectos graves en la función cardiaca. Para una radiografía del tracto gastrointestinal, un paciente ingiere una suspensión acuosa con 20 g de $BaSO_4$. Si la sustancia se lograra equilibrar con los 5.0 L de la sangre del paciente, ¿cuál sería el valor de $[Ba^{2+}]$? Para obtener un resultado adecuado podemos suponer que la temperatura es de 25°C. ¿Por qué no se utiliza $Ba(NO_3)_2$ para hacer este estudio?

16.104 El valor de pK_a de la fenolftaleína es 9.10. ¿En qué intervalo de pH cambia el indicador de 95% de HIn a 95% de In^-?

16.105 Se añade lentamente NaBr sólido a una disolución que tiene Cu^+ 0.010 *M* y Ag^+ 0.010 *M*. *a*) ¿Cuál compuesto precipitará primero? *b*) Calcule el valor de $[Ag^+]$ cuando el CuBr comience a precipitar. *c*) ¿Qué porcentaje de Ag^+ queda en la disolución en este punto?

16.106 El ácido cacodílico $(CH_3)_2AsO_2H$ tiene una constante de ionización de 6.4×10^{-7}. *a*) Calcule el pH de 50.0 mL de una disolución del ácido 0.10 *M*. *b*) Calcule el pH de 25.0 mL de una disolución de $(CH_3)_2AsO_2Na$ 0.15 *M*. *c*) Calcule el pH de la disolución que se obtiene al mezclar las disoluciones de los incisos *a*) y *b*).

16.107 Las técnicas radioquímicas son muy útiles para determinar el producto de solubilidad de muchos compuestos. En un experimento se mezcló 100 mL de una disolución de $NaIO_3$ 0.030 *M* con 50.00 mL de una disolución de $AgNO_3$ 0.010 *M* que contenía un isótopo de plata con una radiactividad de 74 025 cuentas por minuto por mL. La mezcla se diluyó a 500 mL y se filtró para eliminar todo el precipitado de $AgIO_3$. En el filtrado se midió una radiactividad de 44.4 cuentas por minuto por mL. ¿Cuál es el valor de K_{ps} del $AgIO_3$?

16.108 La masa molar del carbonato de cierto metal, MCO_3, se puede determinar al añadir un exceso de ácido clorhídrico (HCl) para que reaccione con todo el carbonato y después "valorar por retroceso" el ácido remanente con NaOH. *a*) Escriba la ecuación para estas reacciones. *b*) En cierto experimento se añadió 20.00 mL de HCl 0.0800 *M* a una muestra de 0.1022 g de MCO_3. Se consumió 5.64 mL de NaOH 0.1000 *M* para neutralizar el exceso de HCl. Calcule la masa molar del carbonato e identifique el metal, M.

16.109 Las reacciones ácido-base casi siempre llegan a completarse. Confirme este enunciado mediante el cálculo de la constante de equilibrio para cada una de las siguientes reacciones: *a*) Un ácido fuerte con una base fuerte. *b*) Un ácido fuerte con una base débil (NH_3). *c*) Un ácido débil (CH_3COOH) con una base fuerte. *d*) Un ácido débil (CH_3COOH) con una base débil (NH_3). (*Sugerencia*: Los ácidos fuertes existen como iones H^+ y las bases fuertes como iones OH^-. Lo que debe buscar es K_a, K_b y K_w.)

16.110 Calcule el número *x* de moléculas de agua del hidrato de ácido oxálico, $H_2C_2O_4 \cdot xH_2O$, a partir de los siguientes datos: 5.00 g del compuesto se llevan a exactamente 250 mL de disolución; para neutralizar 25.0 mL de esta disolución se gastan 15.9 mL de una disolución de NaOH 0.500 *M*.

16.111 Describa cómo prepararía 1 L del sistema amortiguador CH_3COONa 0.20 *M*/CH_3COOH 0.20 *M*: *a*) al mezclar una disolución de CH_3COOH con otra de CH_3COONa, *b*) al hacer reaccionar una disolución de CH_3COOH con otra de NaOH y *c*) al hacer reaccionar una disolución de CH_3COONa con una de HCl.

16.112 La fenolftaleína es el indicador más empleado para valorar un ácido fuerte con una base fuerte. *a*) Si el valor de pK_a de la fenolftaleína es 9.10, ¿cuál es la relación entre la forma no ionizada del indicador (incolora) y la forma ionizada (rosa rojizo) a pH de 8.00? *b*) Si en la valoración de un volumen de 50.0 mL se utilizan dos gotas de fenolftaleína 0.060 *M*, ¿cuál es la concentración de la forma ionizada a un pH de 8.00? (Suponga que 1 gota = 0.050 mL.)

16.113 Las pinturas de aceite que contienen compuestos de plomo(II) como componentes de sus pigmentos se oscurecen con los años. Sugiera una razón química que explique este cambio de color.

16.114 ¿Qué reactivos emplearía para separar los siguientes pares de iones en disolución? *a*) Na^+ y Ba^{2+}, *b*) K^+ y Pb^{2+}, *c*) Zn^{2+} y Hg^{2+}.

16.115 Busque los valores de K_{ps} del $BaSO_4$ y $SrSO_4$ en la tabla 16.2. Calcule las concentraciones de Ba^{2+}, Sr^{2+} y SO_4^{2-} de una disolución que está saturada con ambos compuestos.

16.116 En principio, los óxidos anfóteros como Al_2O_3 y BeO se pueden utilizar para preparar disoluciones amortiguadoras porque tienen propiedades ácidas y básicas (vea la sección 15.11). Explique por qué estos compuestos son de poco valor práctico como componentes de los sistemas amortiguadores.

16.117 El valor de K_{ps} de $CaSO_4$ ($K_{ps} = 2.4 \times 10^{-5}$) es mayor que el de Ag_2SO_4 ($K_{ps} = 1.4 \times 10^{-5}$). ¿Esto significa que $CaSO_4$ también tiene una solubilidad mayor (g/L)?

16.118 Cuando se exprime jugo de limón en el té, éste adquiere un color más tenue. El cambio de color se debe, en parte, a la dilución, pero la razón principal es que sucede una reacción ácido-base. ¿Cuál es esta reacción? (*Sugerencia*: El té contiene "polifenoles" que son ácidos débiles y el jugo de limón contiene ácido cítrico.)

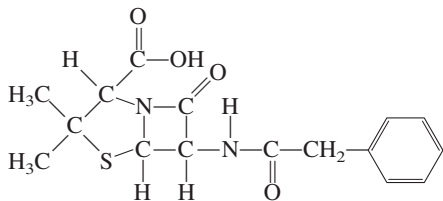
16.119 ¿Cuántos mililitros de NaOH 1.0 *M* se deben añadir a 200 mL de NaH_2PO_4 0.10 *M* para preparar una disolución amortiguadora que tenga un pH de 7.50?

16.120 La máxima concentración permitida de iones Pb^{2+} en el agua potable es de 0.05 ppm (es decir, 0.05 g de Pb^{2+} en un millón de gramos de agua). Si el agua de un pozo subterráneo estuviera en equilibrio con el mineral anglesita, $PbSO_4$ ($K_{ps} = 1.6 \times 10^{-8}$), ¿se rebasaría esta norma?

16.121 La penicilina G (ácido bencilpenicilínico) es uno de los antibióticos más comunes y posee la siguiente estructura:

```
                 O
                 ‖
        H        C—OH
         \      /      O
  H3C     C    /      //
     \   / \ N—C      H
      C      |  |     |
     / \     C—C—N—C—CH2—⟨benceno⟩
  H3C   S—/  |  |      ‖
             H  H      O
```

Es un ácido monoprótico débil

$$HP \rightleftharpoons H^+ + P^- \qquad K_a = 1.64 \times 10^{-3}$$

donde HP expresa el ácido original y P^- es la base conjugada. La producción de penicilina G se realiza mediante el crecimiento de hongos en tanques de fermentación a 25°C y a un intervalo de pH de 4.5 a 5.0. La forma cruda de este antibiótico se obtiene al extraer el caldo de fermentación con un disolvente orgánico en el que el ácido es soluble. *a*) Identifique el átomo de hidrógeno ácido. *b*) En una etapa de purificación, el extracto orgánico de penicilina G cruda se trata con una disolución amortiguadora de pH = 6.50. ¿Cuál es la relación entre la base conjugada de la penicilina G y su ácido a este pH? ¿Esperaría que la base conjugada fuera más soluble en agua que el ácido? *c*) La penicilina G no es apropiada para la administración oral, pero sí la sal sódica (NaP) porque es soluble. Calcule el pH de una disolución de NaP 0.12 *M* que se forma al disolver una tableta de esta sal en un vaso con agua.

16.122 ¿Cuál de las disoluciones siguientes tiene el mayor valor de $[H^+]$? *a*) HF 0.10 *M*, *b*) HF 0.10 *M* en NaF 0.10 *M*, *c*) HF 0.10 *M* en SbF_5 0.10 *M*. (*Sugerencia*: El SbF_5 reacciona con el F^- y forma el ion complejo SbF_6^-.)

16.123 Las curvas de distribución muestran cómo varían las fracciones de un ácido no ionizado y de su base conjugada en función del pH del medio. Trace un gráfico de las curvas de distribución de CH_3COOH y de su base conjugada CH_3COO^- en disolución. El gráfico deberá mostrar la fracción en el eje de las ordenadas (*y*) y el pH en el eje de las abscisas (*x*). ¿Cuáles son las fracciones y el pH en el punto en el que las dos curvas se intersecan?

16.124 El agua que contiene iones Ca^{2+} y Mg^{2+} se conoce como *agua dura* y no es adecuada para el consumo doméstico ni para ciertos procesos industriales porque estos iones reaccionan con el jabón y forman sales insolubles que se apelmazan. Una manera de eliminar los iones Ca^{2+} del agua dura es añadir sosa para lavar ($Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$). *a*) La solubilidad molar de $CaCO_3$ es 9.3×10^{-5} *M*. ¿Cuál es su solubilidad molar en una disolución de Na_2CO_3 0.050 *M*? *b*) ¿Por qué no se pueden eliminar los iones Mg^{2+} con este método? *c*) Los iones Mg^{2+} se eliminan como $Mg(OH)_2$ añadiendo cal apagada $[Ca(OH)_2]$ al agua hasta formar una disolución saturada. Calcule el pH de una disolución saturada de $Ca(OH)_2$. *d*) ¿Cuál es la concentración de iones Mg^{2+} a este pH? *e*) ¿Cuál ion (Ca^{2+} o Mg^{2+}) es el que suele eliminarse primero? ¿Por qué?

16.125 Considere la ionización del siguiente indicador ácido-base

$$HIn(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + In^-(ac)$$

El indicador cambia de color de acuerdo con las relaciones de las concentraciones de la forma ácida y de su base conjugada descritas en la página 733. Demuestre que el intervalo de pH donde el indicador cambia del color ácido al básico es pH = $pK_a \pm 1$, donde K_a es la constante de ionización del ácido.

16.126 Los aminoácidos son los bloques de construcción de las proteínas. Estos compuestos contienen al menos un grupo amino ($—NH_2$) y un grupo carboxilo ($—COOH$). Considere la glicina (NH_2CH_2COOH). Según el pH de la

disolución, la glicina puede existir en una de tres formas posibles:

Completamente protonada: $\overset{+}{N}H_3—CH_2—COOH$
Ion dipolar: $\overset{+}{N}H_3—CH_2—COO^-$
Completamente ionizada: $NH_2—CH_2—COO^-$

Prediga la forma predominante de la glicina a un pH de 1.0, 7.0 y 12.0. El valor de pK_a del grupo carboxilo es 2.3 y el del grupo amonio ($—NH_3^+$) es 9.6.

16.127 *a*) Con respecto a la figura 16.6, describa cómo determinaría el valor de pK_b de la base. *b*) Derive una ecuación análoga a la de Henderson-Hasselbalch que relacione pOH con pK_b para una base débil B y su ácido conjugado HB^+. Trace una curva de valoración en la que se muestre la variación del pOH de la disolución básica con respecto al volumen del ácido fuerte que se agrega de una bureta. Describa cómo determinaría el valor de pK_b a partir de esta curva. (*Sugerencia*: pK_b = –log K_b.)

16.128 25.0 mL de una disolución HF 0.20 *M* se valora con una disolución NaOH 0.20 *M*. Calcule el volumen de disolución de NaOH agregada cuando el pH de la disolución es *a*) 2.85, *b*) 3.15, *c*) 11.89. Ignore la hidrólisis de la sal.

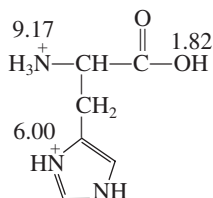
Problemas especiales

16.129 Dibuje las curvas de distribución para una disolución acuosa de ácido carbónico. Su gráfico debe mostrar la fracción de las especies presentes como el eje *y* y el pH como el eje *x*. Observe que, a cualquier pH, sólo dos de las tres especies (H_2CO_3, HCO_3^- y CO_3^{2-}) están presentes en concentraciones apreciables. Use los valores de pK_a en la tabla 15.5.

16.130 Una forma de distinguir una disolución amortiguadora de una disolución ácida es mediante la dilución. *a*) Considere una disolución amortiguadora compuesta por CH_3COOH 0.500 *M* y CH_3COONa 0.500 *M*. Calcule su pH y el pH después de que se ha diluido 10 veces su volumen. *b*) Compare el resultado del inciso *c*) con el pH de una disolución CH_3COOH 0.500 *M* antes y después de que se ha diluido 10 veces su volumen.

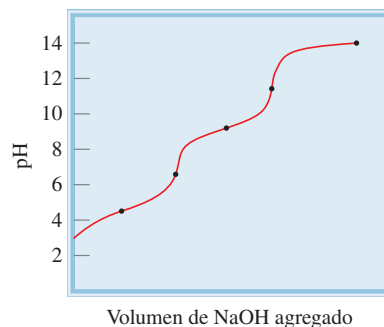
16.131 La histidina es uno de los 20 aminoácidos que se encuentran en las proteínas. Aquí se muestra una molécula de histidina completamente protonada donde los números denotan los valores de pK_a de los grupos ácidos.

9.17 (sobre $H_3\overset{+}{N}$), 1.82 (sobre C—OH), 6.00 (sobre $H\overset{+}{N}$)

$H_3\overset{+}{N}—CH(CH_2—\text{imidazolio})—C(=O)—OH$

a) Muestre la ionización progresiva de la histidina en disolución. (*Sugerencia*: El ion H^+ se desprenderá primero del grupo ácido más fuerte seguido por el siguiente grupo ácido más fuerte y así sucesivamente.) *b*) Un ion dipolar es aquel en el que las especies tienen un número igual de cargas positivas y negativas. Identifique el ion dipolar en *a*). *c*) El pH al que el ion dipolar predomina se denomina el punto isoeléctrico, representado por p*I*. El punto isoeléctrico es el promedio de los valores de pK_a que inducen y siguen a la formación del ion dipolar. Calcule el p*I* de la histidina. *d*) El grupo histidina tiene una función importante en el sistema amortiguador de la sangre (vea Química en acción, página 724). ¿Qué par conjugado ácido-base mostrado en *a*) es responsable de esta acción?

16.132 Una muestra de 0.96 L de HCl gaseoso, a 372 mmHg y 22°C, se burbujea en 0.034 L de NH_3 0.57 *M*. ¿Cuál es el pH de la disolución resultante? Suponga que el volumen de la disolución permanece constante y que el HCl se disuelve por completo en la disolución.

16.133 Un 1.0 L de una disolución saturada de carbonato de plata a 5°C se trata con suficiente ácido clorhídrico para descomponer el compuesto. El dióxido de carbono que se genera se recoge en un frasco de 19 mL y ejerce una presión de 114 mmHg a 25°C. ¿Cuál es el valor de K_{ps} de Ag_2CO_3 a 5°C?

16.134 La curva de valoración mostrada aquí representa la valoración de un ácido diprótico débil (H_2A) contra NaOH. *a*) Indique las principales especies presentes en los puntos marcados. *b*) Estime los valores de pK_{a1} y pK_{a2}, del ácido.

Respuestas a los ejercicios de práctica

16.1 4.01; 2.15. **16.2** *a*) y *c*). **16.3** 9.17; 9.20. **16.4** Pesar Na_2CO_3 y $NaHCO_3$ en proporción molar de 0.60 a 1.0. Disolver en suficiente agua y llevar la disolución a 1 L. **16.5** *a*) 2.19, *b*) 3.95, *c*) 8.02, *d*) 11.39. **16.6** 5.92. **16.7** *a*) Azul de bromofenol, anaranjado de metilo, rojo de metilo y azul de clorofenol; *b*) todos, excepto el azul de timol, azul de bromofenol y anaranjado de metilo; *c*) rojo de cresol y fenolftaleína. **16.8** 2.0×10^{-14}. **16.9** 1.9×10^{-3} g/L. **16.10** No. **16.11** *a*) $> 1.6 \times 10^{-9}$ *M*, *b*) $> 2.6 \times 10^{-6}$ *M*. **16.12** *a*) 1.7×10^{-4} g/L, *b*) 1.4×10^{-7} g/L. **16.13** *a*) Es más soluble en disolución ácida, *b*) es más soluble en disolución ácida, *c*) aproximadamente la misma. **16.14** Se formará un precipitado de $Zn(OH)_2$. **16.15** $[Cu^{2+}] = 1.2\ \ 10^{-13}$ *M*, $[Cu(NH_3)_4^{2+}] = 0.017$ *M*, $[NH_3] = 0.23$ *M*. **16.16** 3.5×10^{-3} mol/L.

MISTERIO DE LA *química*

Un duro bocadillo

La mayoría hemos comido huevos duros. Son fáciles de cocinar y nutritivos. Pero, ¿cuándo fue la última vez que se preguntó acerca del proceso de hervir un huevo o cuándo fue la última vez que miró cuidadosamente un huevo duro? Muchos cambios físicos y químicos interesantes ocurren cuando se cocina un huevo.

El huevo de una gallina es un sistema bioquímico complicado, pero aquí estudiaremos las tres principales partes que se ven cuando se rompe un huevo: el cascarón, la clara o *albúmina*, y la yema. El cascarón protege los componentes internos del ambiente externo, pero tiene muchos poros microscópicos a través de los cuales puede pasar el aire. La albúmina está compuesta por 88% de agua y 12% de proteína. La yema contiene 50% de agua, 34% de grasa, 16% de proteína y una pequeña cantidad de hierro en forma de iones Fe^{2+}.

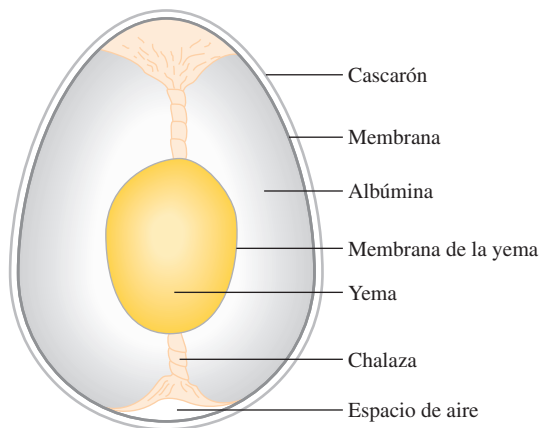
Las proteínas son polímeros compuestos por aminoácidos. En disolución, cada cadena larga de una molécula de proteína se dobla de tal forma que las partes hidrofóbicas de la molécula quedan enterradas en el interior y las partes hidrofílicas se acomodan en el exterior, en contacto con la disolución. Éste es el estado estable o *nativo* de una proteína que le permite llevar a cabo sus funciones fisiológicas normales. El calor ocasiona que las moléculas de proteínas se desdoblen, o desnaturalicen. Los compuestos químicos como los ácidos y sales (NaCl) también pueden desnaturalizar a las proteínas. Para evitar el contacto con el agua, las partes hidrofóbicas de las proteínas desnaturalizadas se aglutinarán entre sí, o se coagularán para formar un sólido blanco opaco semirrígido. El calor también descompone algunas proteínas de manera que el azufre en ellas se combina con hidrógeno para formar sulfuro de hidrógeno (H_2S), un gas de olor desagradable que algunas veces se detecta cuando el cascarón de un huevo hervido se rompe.

La foto de los huevos duros que se muestra a continuación presenta un huevo que se ha hervido durante casi 12 minutos y otro que se ha cocido demasiado. Observe que la parte exterior de la yema cocida de más es verde.

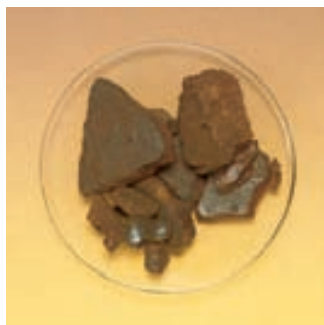
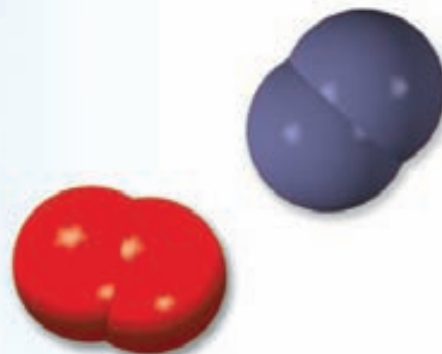
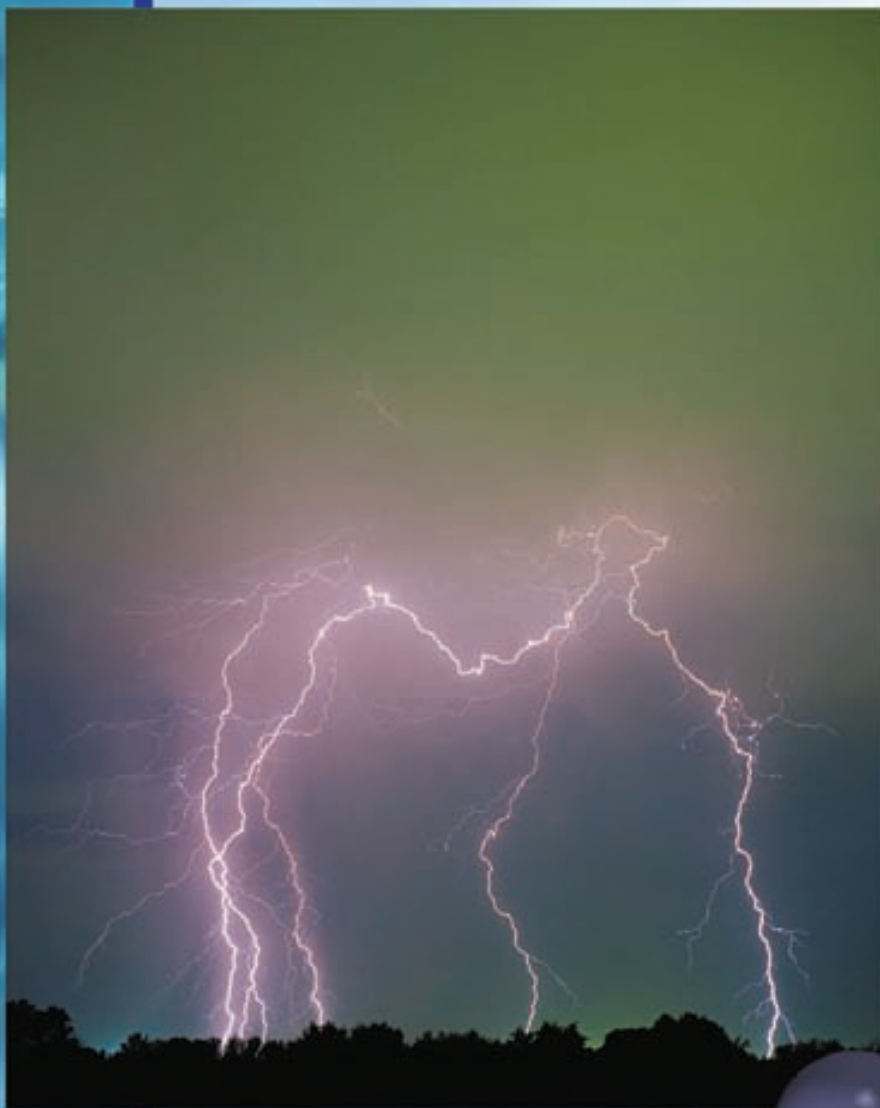
¿Cuál es la base química de los cambios que trae consigo hervir un huevo?

Indicios químicos

1. El problema más frecuente al cocer los huevos es que su cascarón se rompe en el agua. El procedimiento que se recomienda es colocarlos en agua fría y luego dejar que el agua hierva. En

Diagrama esquemático de un huevo. Las chalazas son los filamentos que conectan a la yema con el cascarón y la mantienen centrada.

este caso, ¿cuál es la causa de que se rompan los cascarones? ¿A qué se debe que el cascarón ya no se rompa si se perfora con una aguja para hacerle un pequeño orificio? Lo menos recomendable para cocer los huevos es ponerlos en agua hirviente recién sacados del refrigerador o a temperatura ambiente. ¿Qué otro mecanismo haría que se rompan los cascarones?

2. Cuando el cascarón se rompe mientras el huevo se cuece, parte de la albúmina se sale y forma una especie de "serpentina" desagradable. Un cocinero experto agrega sal o vinagre al agua antes de hervir los huevos para evitar que se formen estas serpentinas. Explique el fundamento químico de esta maniobra.
3. Identifique la sustancia verde que se forma en la capa externa de la yema de un huevo pasado de cocción y escriba la ecuación que represente la formación de este compuesto. La desagradable "yema verde" se puede eliminar o reducir al mínimo si el huevo muy cocido se enjuaga con agua fría inmediatamente después de sacarlo del agua hirviente. ¿Cómo es que esto elimina la sustancia verde?
4. La manera de distinguir un huevo crudo de uno hervido o duro, sin necesidad de romper el cascarón, es girar los huevos. ¿Cómo funciona este método?

Un huevo hervido durante 12 minutos (izquierda) y un huevo duro cocido de más (derecha).

Sulfuro de hierro(II).

Los relámpagos ocasionan que el nitrógeno y el oxígeno atmosféricos formen óxido nítrico, el cual finalmente se convierte en nitratos. Los modelos muestran moléculas de nitrógeno, oxígeno y óxido nítrico.

17

Sumario

Avance del capítulo

- Comenzaremos con el examen de las regiones y la composición de la atmósfera terrestre. (17.1)
- Luego analizaremos el fenómeno natural de la aurora boreal, y un fenómeno originado por el hombre: el resplandor de los transbordadores espaciales en las capas exteriores de la atmósfera. (17.2)
- Después, estudiaremos la destrucción de la capa de ozono en la estratosfera, sus efectos nocivos y las formas de disminuir su progreso. (17.3)
- Estudiaremos los fenómenos en la troposfera, en los que examinaremos las erupciones volcánicas. (17.4)
- Estudiaremos la causa y el efecto de los gases de invernadero y las formas de restringir la emisión de dióxido de carbono y otros gases perniciosos. (17.5)
- Comprenderemos que la lluvia ácida es ocasionada en gran parte por las actividades humanas, como la quema de combustibles fósiles y el calcinado de sulfuros metálicos. Analizaremos formas de minimizar la producción de dióxido de azufre y de óxidos de nitrógeno. (17.6)
- Otro tipo de contaminación producida por el hombre es la formación de esmog, que es resultado del uso excesivo de los automóviles. Examinaremos los mecanismos de la formación de esmog y las formas de reducir la contaminación. (17.7)
- El capítulo termina con un análisis de los contaminantes domésticos, como el radón, el dióxido de carbono, el monóxido de carbono y el formaldehído. (17.8)

Hasta aquí hemos estudiado las definiciones básicas de la química y examinado las propiedades de gases, líquidos, sólidos y disoluciones. Lo mismo hemos hecho con los enlaces químicos y las fuerzas intermoleculares, y hemos visto cómo la cinética química y los conceptos de equilibrio químico ayudan a entender la naturaleza de las reacciones químicas. En esta etapa es conveniente aplicar estos conocimientos al estudio de un sistema muy importante: la atmósfera. Aunque la composición de la atmósfera de la Tierra es bastante simple, su química es muy compleja y no se ha entendido del todo. Los procesos químicos que se llevan a cabo en nuestra atmósfera son inducidos por la radiación solar, pero están ligados de muchas maneras a los fenómenos naturales y a las actividades humanas en la superficie del planeta.

En este capítulo analizaremos la estructura y composición de la atmósfera y algunos de los procesos químicos que ahí tienen lugar. También repasaremos las principales fuentes de contaminación del aire y las perspectivas para controlarla.

TABLA 17.1

Composición del aire seco al nivel del mar

Gas	Composición (% en volumen)
N_2	78.03
O_2	20.99
Ar	0.94
CO_2	0.033
Ne	0.0015
He	0.000524
Kr	0.00014
Xe	0.000006

17.1 Atmósfera terrestre

La Tierra es única entre los planetas de nuestro sistema solar porque tiene una atmósfera químicamente activa y rica en oxígeno. La atmósfera de Marte, por ejemplo, es mucho más delgada y está constituida por casi 90% de dióxido de carbono. Por otro lado, Júpiter no tiene una superficie sólida: está formada por 90% de hidrógeno, 9% de helio y 1% de otras sustancias.

Se cree que hace tres o cuatro mil millones de años, la atmósfera terrestre estaba formada sobre todo por amoniaco, metano y agua, con poco o nada de oxígeno libre. Es probable que la radiación ultravioleta (UV) del Sol haya penetrado la atmósfera, con lo cual se volvió estéril la superficie de la Tierra. Sin embargo, tal vez la misma radiación UV haya desencadenado las reacciones químicas (quizá debajo de la superficie) que con el tiempo permitieron la vida en la Tierra. Los organismos primitivos utilizaron energía solar para degradar el dióxido de carbono (generado por la actividad volcánica) y obtener el carbono que incorporaron a sus células. El oxígeno es el principal producto secundario de este proceso que se conoce como *fotosíntesis*. La *fotodescomposición* del vapor de agua por la luz UV es otra fuente importante de oxígeno. Con el tiempo, desapareció gran parte de los gases más reactivos como amoniaco y metano, y ahora nuestra atmósfera está formada principalmente por oxígeno y nitrógeno gaseosos. Las concentraciones atmosféricas de estos gases, uno de los cuales es reactivo (oxígeno) y el otro inerte (nitrógeno), están determinadas en gran medida por los procesos biológicos.

La tabla 17.1 muestra la composición del aire seco al nivel del mar. La masa total de la atmósfera es alrededor de 5.3×10^{18} kg. En esta tabla no se incluye el agua porque su concentración en el aire varía de manera importante de un lugar a otro.

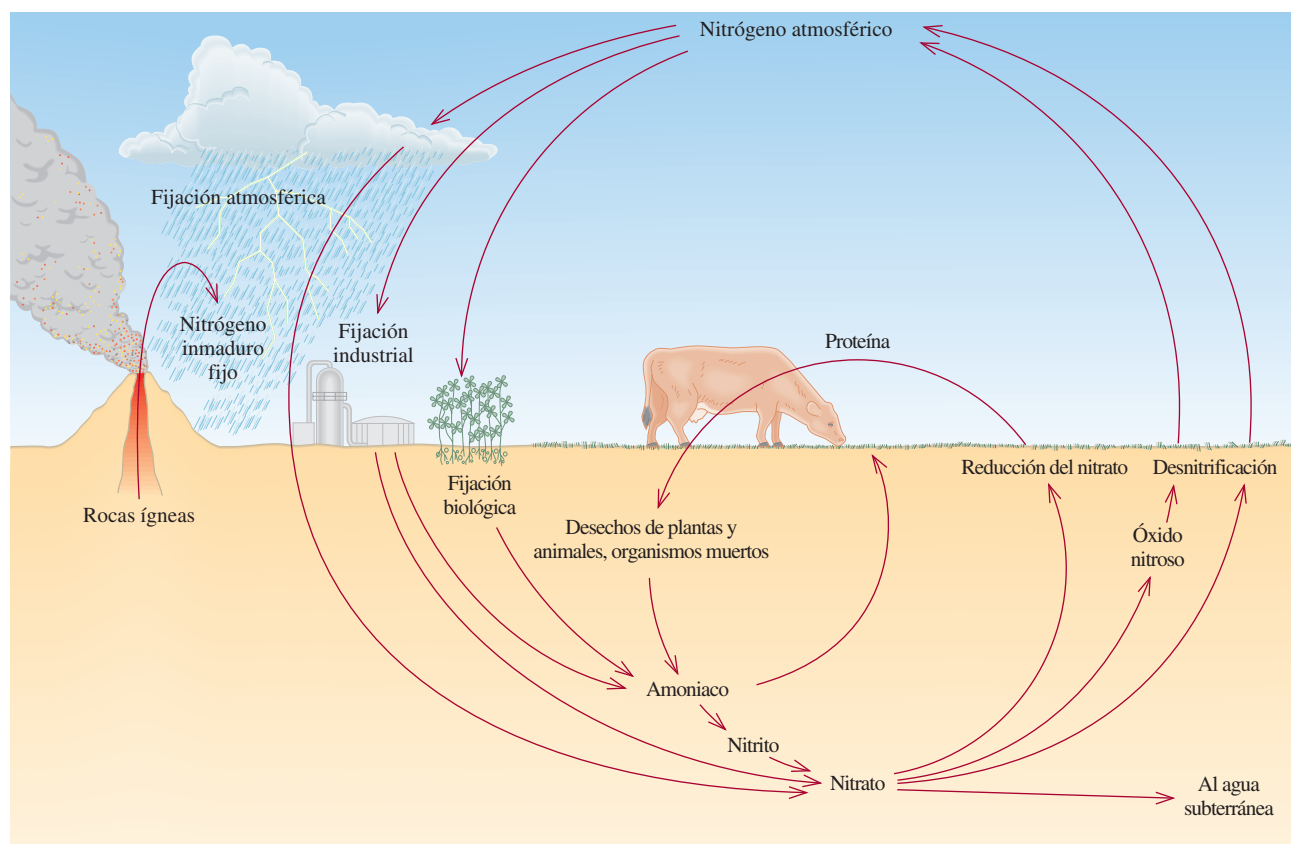
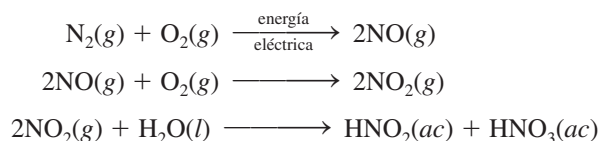



Figura 17.1 El ciclo del nitrógeno. A pesar de que el abastecimiento de nitrógeno en la atmósfera es virtualmente inagotable, se debe combinar con hidrógeno u oxígeno antes de que las plantas más desarrolladas lo puedan asimilar; éstas, a su vez, serán consumidas por animales. El nitrógeno inmaduro es el nitrógeno que no ha participado anteriormente en el ciclo del nitrógeno.

En la figura 17.1 se representan los principales procesos que conforman el ciclo natural del nitrógeno. El nitrógeno molecular, con su enlace triple, es muy estable. Sin embargo, durante la ***fijación de nitrógeno*** biológica e industrial, es decir, *la transformación del nitrógeno molecular en compuestos nitrogenados*, el nitrógeno atmosférico gaseoso se convierte en nitratos y otros compuestos que las algas y las plantas son capaces de asimilar. Otro mecanismo importante para la producción de nitratos a partir del nitrógeno gaseoso es el que se produce por los relámpagos. Las etapas son:

$$N_2(g) + O_2(g) \xrightarrow[\text{eléctrica}]{\text{energía}} 2NO(g)$$

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

$$2NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow HNO_2(ac) + HNO_3(ac)$$

De esta forma se producen alrededor de 30 millones de toneladas de HNO_3 al año. El ácido nítrico se convierte en sales de nitrato en el suelo, nutrientes que son tomados por las plantas, con las que se alimentan los animales para sintetizar proteínas y otras biomoléculas esenciales. La desnitrificación es un proceso que revierte la fijación de nitrógeno, con lo que se completa el ciclo. Por ejemplo, ciertos organismos anaerobios descomponen los desechos animales, así como plantas y animales muertos, para producir nitrógeno molecular libre a partir de nitratos.

Los principales procesos del ciclo global del oxígeno se presentan en la figura 17.2. El ciclo del oxígeno es más complicado por el hecho de que adopta muchas formas químicas distintas. El oxígeno atmosférico se elimina por medio de la respiración y debido a varios procesos industriales (en especial la combustión), en los que se produce dióxido de carbono. La fotosíntesis es el mecanismo fundamental de regeneración de oxígeno molecular a partir de dióxido de carbono y agua.

Los científicos dividen la atmósfera en varias capas de acuerdo con su composición y variación de temperatura (figura 17.3). Hasta donde se manifiestan los fenómenos visibles, la región más activa es la ***troposfera***, *la capa de la atmósfera que contiene alrededor de 80% de*

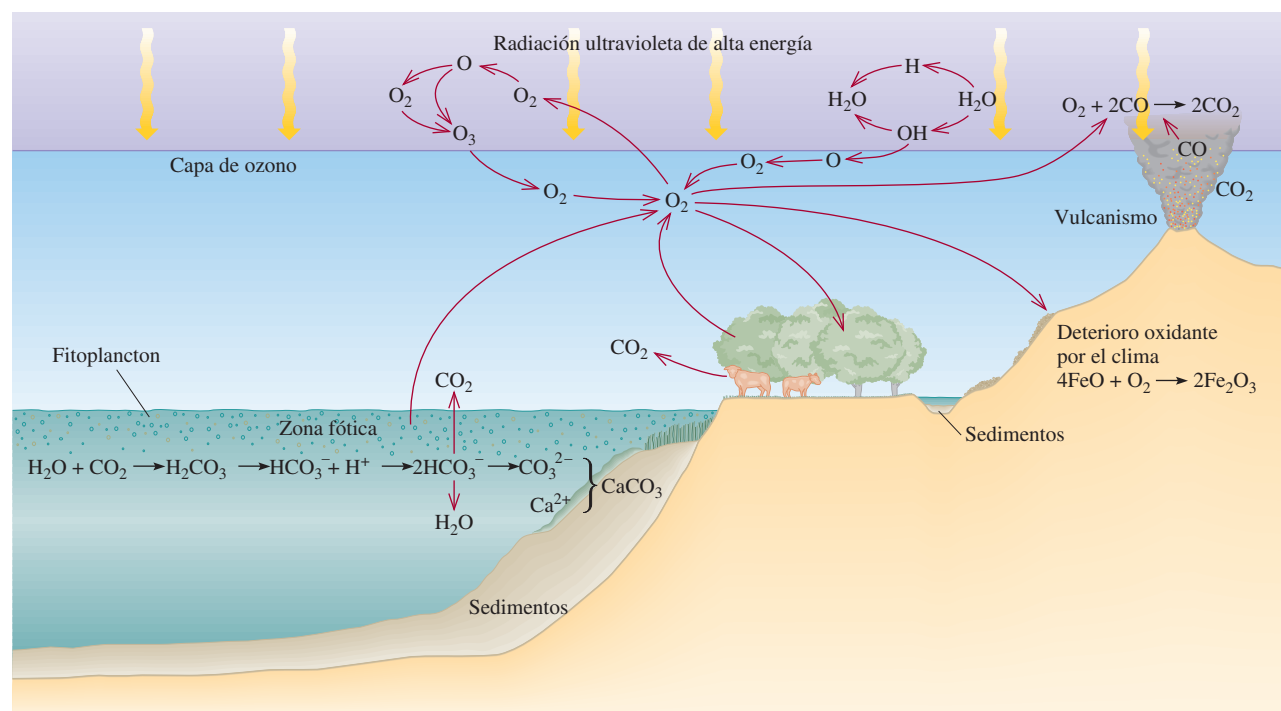
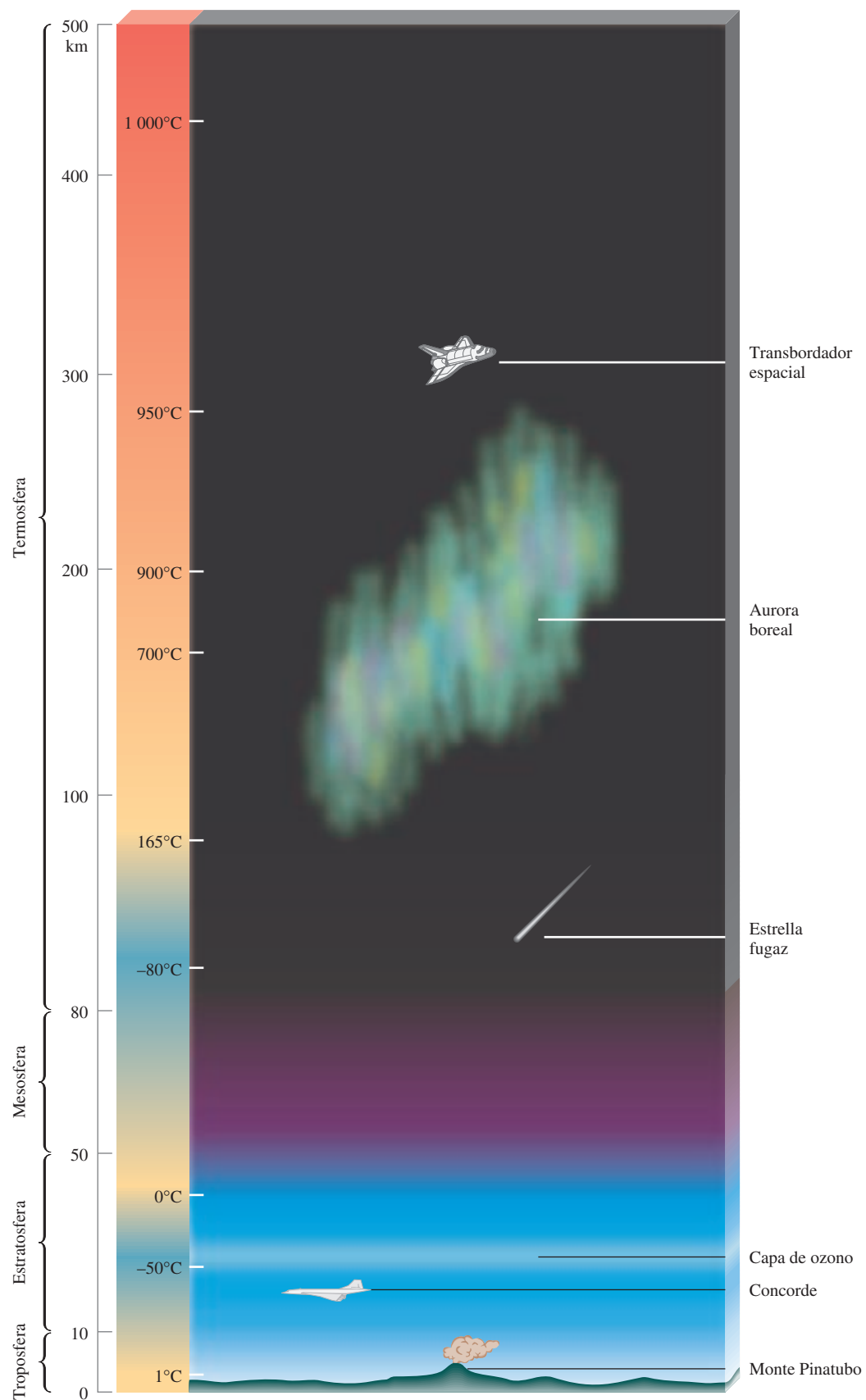



Figura 17.2 El ciclo del oxígeno. Dado que el oxígeno se presenta en tantas formas y combinaciones químicas, principalmente como oxígeno molecular, en el agua, y en los compuestos orgánicos e inorgánicos, su ciclo es complicado.

Figura 17.3 Regiones de la atmósfera terrestre. Observe la variación de la temperatura con la altitud. La mayor parte de los fenómenos mostrados aquí se analizan en el capítulo.

la masa total del aire y casi todo el vapor de agua de la atmósfera. La troposfera es la capa más delgada de la atmósfera (10 km), pero ahí se llevan a cabo todos los fenómenos que influyen en el clima, como la lluvia, las tormentas eléctricas o los huracanes. En esta región, la temperatura disminuye casi linealmente con el incremento en la altitud.

Sobre la troposfera se encuentra la ***estratosfera****, compuesta por nitrógeno, oxígeno y ozono*. En esta región, la temperatura del aire *aumenta* con la altitud. Este efecto de calentamiento se debe a las reacciones exotérmicas provocadas por la radiación UV del Sol (que estudiaremos en la sección 17.3). El ozono (O_3) es uno de los productos de esta secuencia de reacciones que, como veremos más adelante, sirve para prevenir que los nocivos rayos UV lleguen a la superficie de la Tierra.

En la ***mesosfera***, que está *sobre la estratosfera*, la concentración de ozono y otros gases es baja y la temperatura disminuye a medida que aumenta la altitud. La ***termosfera*** o ***ionosfera*** es *la capa más externa de la atmósfera*. El aumento de temperatura en esta región se debe al bombardeo de nitrógeno y oxígeno moleculares y de especies atómicas por partículas energéticas, como los electrones y protones, provenientes del Sol. Las reacciones características son

$$N_2 \longrightarrow 2N \qquad \Delta H^\circ = 941.4 \text{ kJ/mol}$$
$$N \longrightarrow N^+ + e^- \qquad \Delta H^\circ = 1\,400 \text{ kJ/mol}$$
$$O_2 \longrightarrow O_2^+ + e^- \qquad \Delta H^\circ = 1\,176 \text{ kJ/mol}$$

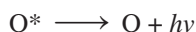
En sentido inverso, estos procesos liberan a su vez una cantidad equivalente de energía principalmente en forma de calor. Las partículas ionizadas son las responsables de que las ondas de radio se reflejen y regresen a la Tierra.

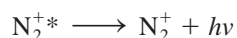
17.2 Fenómenos en las capas externas de la atmósfera

En esta sección estudiaremos dos fenómenos deslumbrantes que suceden en las regiones externas de la atmósfera. Uno de ellos es natural y el otro es un raro fenómeno provocado por los viajes espaciales.

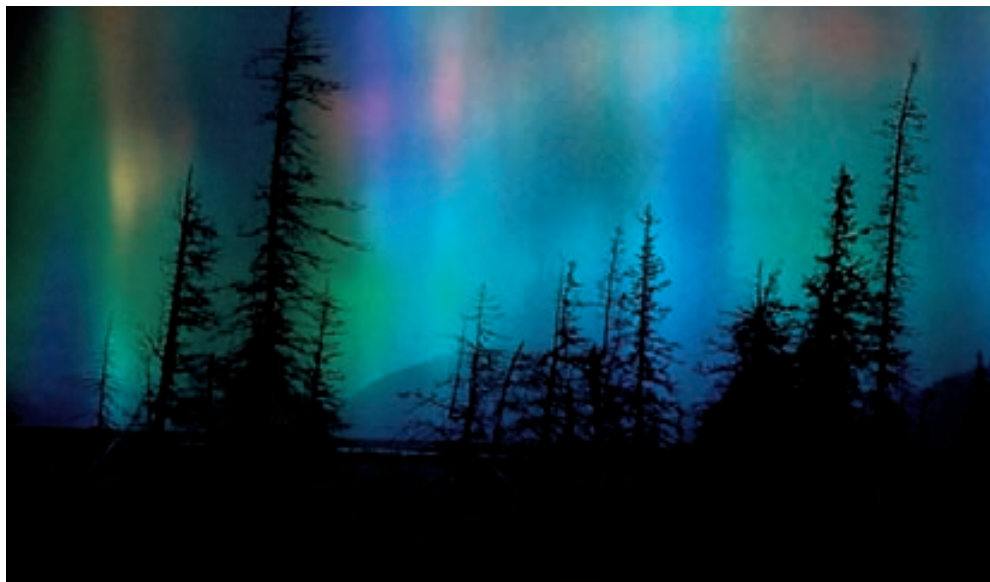
Aurora boreal y aurora austral

En la superficie del Sol se producen violentas erupciones, conocidas como *estallidos solares*, que expulsan infinidad de electrones y protones al espacio, donde interrumpen la transmisión de la radio y nos regalan una espectacular luz celestial conocida como *aurora* (figura 17.4). Estos electrones y protones chocan con las moléculas y los átomos de la atmósfera externa de la Tierra, lo que causa que se ionicen y se exciten electrónicamente. Los iones y las moléculas excitadas regresan al estado basal emitiendo luz. Por ejemplo, un átomo de oxígeno excitado emite fotones de longitudes de onda de 558 nm (verde) y de 630 a 636 nm (roja):

$$O^* \longrightarrow O + h\nu$$

donde el asterisco expresa una especie excitada electrónicamente y $h\nu$ es el fotón emitido (vea la sección 7.2). Del mismo modo, los colores azul y violeta que a menudo se observan en la aurora se deben a la transición del nitrógeno molecular ionizado:

$$N_2^{+*} \longrightarrow N_2^+ + h\nu$$

Las longitudes de onda de esta transición están entre 391 y 470 nm.

Los torrentes de protones y electrones que llegan del Sol se orientan con el campo magnético de la Tierra, de modo que la mayor parte del espectáculo boreal se presenta en unas zonas con forma de rosca de unos 2 000 km de diámetro centradas en los polos Norte y Sur. El espectáculo se denomina *aurora boreal* en el hemisferio norte y *aurora austral* en el hemisferio

Figura 17.4 La aurora boreal se conoce comúnmente como luces del norte.

sur. En ocasiones son tantas las partículas solares que también es posible observar las auroras desde otras regiones del planeta.

EJEMPLO 17.1

La entalpía de enlace del O_2 es 498.7 kJ/mol. Calcule la longitud de onda máxima (nm) de un fotón que puede disociar una molécula de O_2.

Estrategia Deseamos calcular la longitud de onda de un fotón que romperá un enlace O═O. Por tanto, necesitamos la cantidad de energía en un enlace. La entalpía de enlace de O_2 se da en unidades de kJ/mol. Las unidades necesarias para la energía de un enlace son J/molécula. Una vez que conocemos la energía en un enlace, podemos calcular la frecuencia mínima y la longitud de onda máxima necesarias para disociar una molécula de O_2. Los pasos para la conversión son

$$\text{kJ/mol} \longrightarrow \text{J/molécula} \longrightarrow \text{frecuencia del fotón} \longrightarrow \text{longitud de onda del fotón}$$

Solución Primero calculamos la energía necesaria para romper un enlace O═O:

$$\frac{498.7 \times 10^3 \text{ J}}{1 \cancel{\text{mol}}} \times \frac{1 \cancel{\text{mol}}}{6.022 \times 10^{23} \text{ meléculas}} = 8.281 \times 10^{-19} \frac{\text{J}}{\text{molécula}}$$

La energía del fotón está dada por $E = h\nu$ [ecuación (7.2)]. Por tanto,

$$\nu = \frac{E}{h} = \frac{8.281 \times 10^{-19} \text{ J}}{6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}$$
$$= 1.25 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

Por último, calculamos la longitud de onda del fotón, que está dada por $\lambda = c/\nu$ [vea la ecuación (7.1)], como sigue:

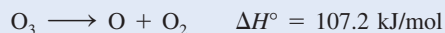
$$\lambda = \frac{3.00 \times 10^8 \text{ m/s}}{1.25 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}}$$
$$= 2.40 \times 10^{-7} \text{ m} = 240 \text{ nm}$$

(*continúa*)

Comentario En principio, cualquier fotón con una longitud de onda de 240 nm o *menor* es capaz de disociar una molécula de O_2.

Problema similar: 17.11.

Ejercicio de práctica Calcule la longitud de onda de un fotón (en nm), necesaria para disociar una molécula de O_3:

$$O_3 \longrightarrow O + O_2 \qquad \Delta H° = 107.2 \text{ kJ/mol}$$

El resplandor misterioso de los transbordadores espaciales

Los transbordadores espaciales que giran alrededor de la Tierra emiten una luz que durante varios años fue un enigma para los científicos. En 1983, los astronautas observaron por primera vez un tremendo resplandor anaranjado en la superficie exterior de su nave a una altitud de la Tierra de unos 300 km (figura 17.5). La luz se extendía unos 10 cm más allá de la cubierta de sílice y de otros materiales de la superficie que sirve para proteger a estas naves del calor, y era más intensa en la parte delantera del transbordador en dirección del vuelo. Este hallazgo llevó a los científicos a postular que el resplandor anaranjado se debía a las colisiones entre los átomos de oxígeno de la atmósfera y la nave que viaja a grandes velocidades. Las mediciones espectroscópicas del resplandor, así como las pruebas de laboratorio, hicieron suponer que el óxido nítrico (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO_2) también podrían estar implicados. Se cree que la interacción de los átomos de oxígeno con el óxido nítrico adsorbido (unido) a la superficie del transbordador produce dióxido de nitrógeno excitado electrónicamente:

Figura 17.5 Parte del resplandor de la cola del transbordador espacial visto desde el interior del vehículo.

$$O + NO \longrightarrow NO_2^*$$

A medida que el NO_2^* se desprende de la cubierta de la nave emite fotones de longitud de onda de 680 nm (luz anaranjada).

$$NO_2^* \longrightarrow NO_2 + h\nu$$

La prueba que respaldó esta explicación llegó de manera inesperada. En 1991, los astronautas que iban en el *Discovery* descargaron varios gases, entre ellos dióxido de carbono, neón, xenón y óxido nítrico, en el transcurso de un experimento no relacionado con el resplandor. Cada uno de los gases descargados por separado se dispersaba en la superficie de la cola del transbordador. El óxido nítrico hizo más intenso el resplandor normal del transbordador, pero los otros gases no lo modificaron.

¿De dónde viene el óxido nítrico que está afuera de la nave espacial? Los científicos creen que una parte proviene de los gases del sistema de escape del cohete espacial, y que la otra está presente en la atmósfera que rodea la nave. El resplandor no daña al transbordador, pero interfiere con las mediciones espectroscópicas de los objetos más alejados, hechas desde la nave.

17.3 Destrucción del ozono en la estratosfera

Según se ha mencionado, el ozono de la estratosfera evita que la radiación UV del Sol llegue a la superficie de la Tierra. La formación de ozono en esta región comienza con la *fotodisociación* del oxígeno molecular por la radiación solar de una longitud de onda menor que 240 nm:

La fotodisociación es el rompimiento de los enlaces químicos por medio de energía radiante.

$$O_2 \xrightarrow[<240 \text{ nm}]{\text{UV}} O + O \qquad (17.1)$$

Los átomos de O son muy reactivos y se combinan con las moléculas de oxígeno para formar ozono:

$$O + O_2 + M \longrightarrow O_3 + M \qquad (17.2)$$

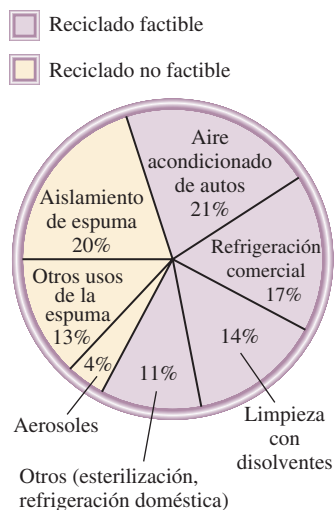



Figura 17.6 Usos de los CFC. Desde 1978, el uso de los propulsores de aerosoles se ha prohibido en Estados Unidos.

Lata de CFC utilizada en un acondicionador de aire.

Que los CFC lleguen a la estratosfera es un proceso que puede durar años.

El Cl es un catalizador homogéneo.

donde M es cualquier sustancia inerte, como N_2. La función que tiene M en esta reacción exotérmica es absorber parte del exceso de energía liberada y evitar la descomposición espontánea de la molécula de O_3. La energía que no absorbe M se libera en forma de calor. (Cuando las moléculas de M regresan por sí mismas al estado basal, liberan más calor al entorno.) Además, el ozono por sí mismo absorbe luz UV de entre 200 y 300 nm:

$$O_3 \xrightarrow{UV} O + O_2 \qquad (17.3)$$

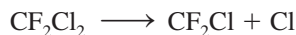
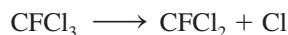
El proceso continúa cuando el O y el O_2 vuelven a combinarse para formar O_3 como se observa en la ecuación (17.2), con lo que se calienta aún más la estratosfera.

Si todo el ozono estratosférico se lograra comprimir en una sola capa en las condiciones de TPE sobre la Tierra ¡tendría sólo unos 3 mm de espesor! Aunque la concentración de ozono en la estratosfera es muy baja, es suficiente para filtrar (es decir, absorber) la radiación solar de longitud de onda de 200 a 300 nm [vea la ecuación (17.3)]. La capa de ozono de la estratosfera es como un escudo que nos protege de la radiación UV, la cual puede causar cáncer de piel, mutaciones genéticas y destruir los cultivos y otras formas de vegetación.

La formación y destrucción del ozono por procesos naturales es un equilibrio dinámico que mantiene constante su concentración en la estratosfera. Sin embargo, desde mediados de la década de 1970, los científicos se han preocupado por los efectos nocivos de ciertos clorofluorocarbonos (CFC) en la capa de ozono. Los CFC, que se conocen con el nombre comercial de freones, se sintetizaron por primera vez en la década de 1930. Los más comunes son $CFCl_3$ (freón 11), CF_2Cl_2 (freón 12), $C_2F_3Cl_3$ (freón 113) y $C_2F_4Cl_2$ (freón 114). Como estos compuestos se licuan con facilidad, y en cierto modo son inertes, no tóxicos, no combustibles y volátiles, se han empleado como refrigerantes para acondicionadores de aire y refrigeradores, en lugar de amoniaco (NH_3) y de dióxido de azufre (SO_2) líquido, que es muy tóxico. También se emplean grandes cantidades de CFC para fabricar productos desechables, como vasos y platos, y como propelentes para aerosoles en latas y como disolventes para limpiar tarjetas de circuitos electrónicos (figura 17.6). La mayor producción de CFC en Estados Unidos se dio en 1977, con aproximadamente 1.5×10^6 toneladas. La mayor parte de los CFC que se usan en el comercio y la industria se descargan en la atmósfera.

Como son poco reactivos, los CFC se difunden con lentitud en la estratosfera sin sufrir cambios; ahí se descomponen por medio de la radiación UV de longitudes de onda de 175 a 220 nm:

$$CFCl_3 \longrightarrow CFCl_2 + Cl$$

$$CF_2Cl_2 \longrightarrow CF_2Cl + Cl$$

Los átomos de cloro son muy reactivos y experimentan las siguientes reacciones:

$$Cl + O_3 \longrightarrow ClO + O_2 \qquad (17.4)$$

$$ClO + O \longrightarrow Cl + O_2 \qquad (17.5)$$

El resultado global [la suma de las ecuaciones (17.4) y (17.5)] es la eliminación neta de una molécula de O_3 de la estratosfera:

$$O_3 + O \longrightarrow 2O_2 \qquad (17.6)$$

Los átomos de oxígeno en la ecuación (17.5) provienen de la descomposición fotoquímica del oxígeno molecular y del ozono, antes descrita. Observe que el átomo de Cl funciona como catalizador en el mecanismo de la reacción representada por las ecuaciones (17.4) y (17.5), dado que no se consume; por tanto, puede participar en muchas reacciones de este tipo. Un átomo de Cl es capaz de destruir más de 100 000 moléculas de O_3 antes que alguna otra reacción lo

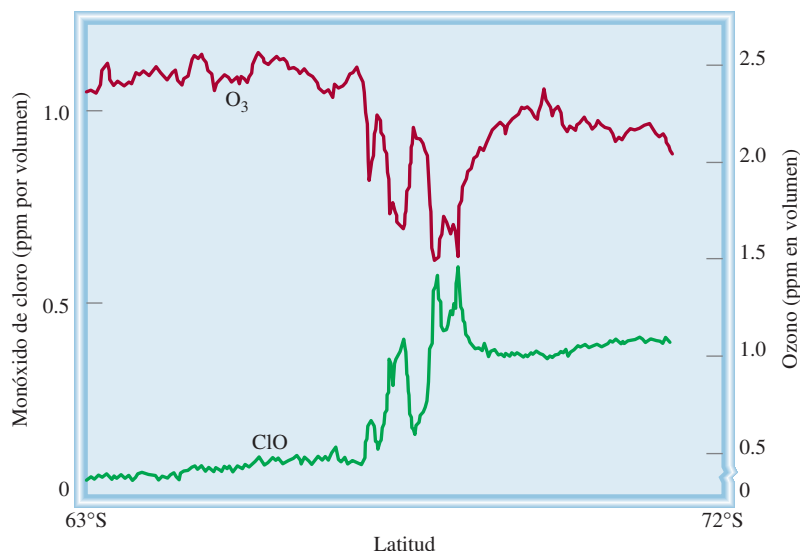
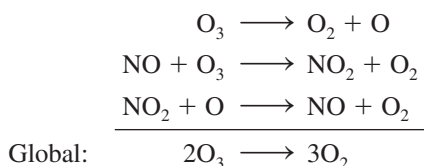



Figura 17.7 Variaciones en las concentraciones de ClO y O_3 según la latitud.

elimine. La especie ClO (monóxido de cloro) es un intermediario porque es un producto del primer paso elemental [ecuación (17.4)] y se consume en el siguiente paso [ecuación (17.5)]. Este mecanismo de destrucción de ozono se ha comprobado por la detección de ClO en la estratosfera en años recientes. Como se observa en la figura 17.7, la concentración de O_3 disminuye en las regiones donde hay más cantidad de ClO.

Otro grupo de compuestos capaces de destruir el ozono de la estratosfera son los óxidos de nitrógeno, representados por NO_x (como NO y NO_2). Estos compuestos provienen de los gases expulsados por los aviones supersónicos que vuelan a gran altura, así como por procesos naturales y algunos otros procesos efectuados por el hombre en la Tierra. La radiación solar descompone una cantidad considerable de otros óxidos de nitrógeno en óxido nítrico (NO), que también destruye la capa de ozono de la siguiente manera:

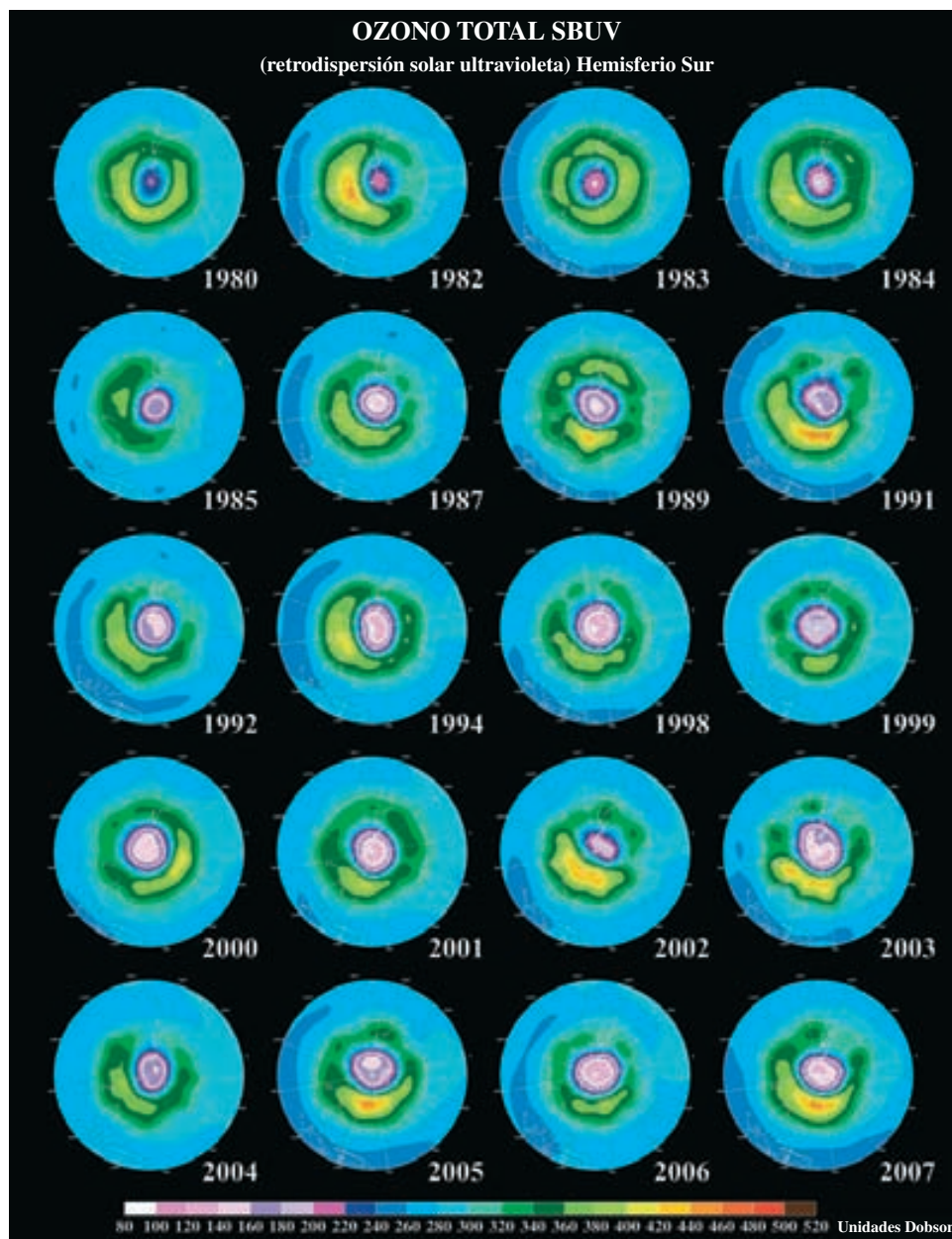
$$
\begin{aligned}
O_3 &\longrightarrow O_2 + O \\
NO + O_3 &\longrightarrow NO_2 + O_2 \\
NO_2 + O &\longrightarrow NO + O_2 \\
\hline
\text{Global:} \quad 2O_3 &\longrightarrow 3O_2
\end{aligned}
$$

En este caso, el NO es el catalizador y el NO_2 es el intermediario. El dióxido de nitrógeno también reacciona con el monóxido de cloro formando nitrato de cloro:

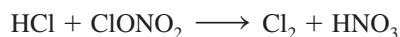
$$ClO + NO_2 \longrightarrow ClONO_2$$

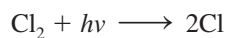
El nitrato de cloro es más o menos estable y hace las veces de un "depósito de cloro", otro factor que también contribuye a la destrucción del ozono de la estratosfera en los polos Norte y Sur.

Agujero en la capa de ozono en los polos

A mediados de la década de 1980 comenzaron a acumularse evidencias de que en el invierno anterior se había formado "un agujero en la capa de ozono" del polo Sur, donde la cantidad de ozono había disminuido en casi 50% (figura 17.8). Durante el invierno, en la estratosfera se forma una corriente de aire que rodea a la Antártida y que se conoce como "torbellino polar". El aire que queda atrapado en este torbellino se vuelve extremadamente frío durante la noche polar, lo cual favorece la formación de partículas de hielo denominadas nubes polares estratos-

Figura 17.8 En años recientes, los científicos han descubierto que la capa de ozono en la estratosfera que está sobre el polo Sur se ha hecho más delgada. Este mapa basado en datos recabados durante varios años, muestra la destrucción de la capa de ozono en color morado. (Fuente: NASA/Goddard Space Flight Center.)

féricas (PSC, por sus siglas en inglés) (figura 17.9). Estas nubes actúan como un catalizador heterogéneo al proporcionar una superficie para las reacciones en las que el HCl (de la Tierra) y el nitrato de cloro se convierten en moléculas de cloro, más reactivas:

$$HCl + ClONO_2 \longrightarrow Cl_2 + HNO_3$$

Al comienzo de la primavera, la luz solar divide el cloro molecular en sus correspondientes átomos de cloro:

$$Cl_2 + h\nu \longrightarrow 2Cl$$

que a su vez destruyen el ozono, como se vio antes.

La situación es menos grave en la región del Ártico porque en esta región, más caliente, el torbellino no dura tanto tiempo. Varios estudios han demostrado que los niveles de ozono

Figura 17.9 Las nubes polares estratosféricas que contienen partículas de hielo pueden catalizar la formación de átomos de Cl y provocar la destrucción del ozono.

en esta región disminuyeron entre 4 y 8% en la década pasada; sin embargo, las erupciones volcánicas, como la que ocurrió en 1991 en el Monte Pinatubo en Filipinas, inyectan gran cantidad de partículas de polvo y aerosoles de ácido sulfúrico en la atmósfera (vea la página 541). Como estas partículas pueden tener la misma función catalítica que los cristales de hielo en el polo Sur, se piensa que el agujero del Ártico aumentará durante los próximos años.

Por las graves consecuencias que tiene la pérdida de ozono en la estratosfera, varios países han reconocido que es urgente disminuir o eliminar por completo la producción de CFC. En 1978, Estados Unidos y algunos otros países prohibieron el uso de CFC en sus aerosoles. En 1987, la mayoría de los países industrializados firmó un tratado internacional —conocido como Protocolo de Montreal— en el que se establecieron metas para reducir poco a poco la producción de CFC y eliminarlos por completo en el año 2000. Aunque se ha avanzado algo al respecto, varias naciones no se han adherido al tratado por la importancia que tienen estos compuestos para su economía. El reciclamiento de los CFC sería una medida complementaria para eliminar estos compuestos. Es posible recuperar más de la mitad de los CFC que se emplean (vea la figura 17.6), con lo que se evitaría que los CFC que ya se encuentran en numerosos aparatos escapen a la atmósfera.

También se hacen grandes esfuerzos para encontrar sustitutos de los CFC que no dañen la capa de ozono. Uno de los más promisorios es el hidroclorofluorocarbono 134a o HCFC-134a (CH_2FCF_3). La presencia de átomos de hidrógeno en este compuesto lo hace más susceptible a la oxidación en las regiones bajas de la atmósfera, y esto evita que llegue a la estratosfera. Este compuesto es atacado sobre todo por el radical hidroxilo en la troposfera:

El radical OH se forma en la troposfera por una serie de reacciones complejas que son estimuladas por la luz solar.

$$CH_2FCF_3 + OH \longrightarrow CHFCF_3 + H_2O$$

El fragmento de $CHFCF_3$ reacciona con el oxígeno y se puede degradar a CO_2, agua y fluoruro de hidrógeno que son eliminados por la lluvia.

Aunque no está muy claro si los CFC que ya se han liberado a la atmósfera vayan a causar daños con consecuencias devastadoras para la vida en la Tierra, es factible retardar la destrucción del ozono si se reduce la disponibilidad de átomos de Cl. De hecho, algunos químicos han sugerido enviar una flotilla de aviones para rociar 50 000 toneladas de etano (C_2H_6) o de propano (C_3H_8) sobre el polo Sur para tratar de cerrar la abertura en la capa de ozono. Por ser una especie reactiva, el átomo de cloro reaccionaría con estos hidrocarburos de la siguiente manera:

$$Cl + C_2H_6 \longrightarrow HCl + C_2H_5$$
$$Cl + C_3H_8 \longrightarrow HCl + C_3H_7$$

Los productos de estas reacciones no tendrían efecto sobre la concentración de ozono. Un plan menos realista es fortalecer la capa de ozono produciendo y liberando grandes cantidades de este gas en la estratosfera por medio de aviones. Esta solución es posible, desde un punto de vista técnico, pero sería muy costosa y requeriría la colaboración de muchos países.

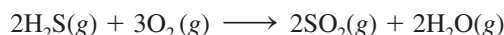
Una vez estudiada la química de las regiones externas de la atmósfera de la Tierra, en las secciones 17.4 a la 17.8 se analizarán otros fenómenos que resultan más familiares, es decir, aquellos que se presentan en la troposfera.

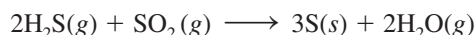
17.4 Volcanes

Las erupciones volcánicas son las más espectaculares manifestaciones naturales de energía y las causantes de la formación de las capas más grandes de la corteza terrestre. El manto superior, ubicado debajo de la corteza, está casi fundido. Con un pequeño aumento de calor, como el que se genera por el deslizamiento de una placa de la corteza sobre otra, se funde la roca. La roca fundida o *magma* sube a la superficie y produce varios tipos de erupciones volcánicas (figura 17.10).

Un volcán activo emite gases, líquidos y sólidos. Los principales gases que los volcanes emanan a la atmósfera son N_2, CO_2, HCl, HF, H_2S y vapor de agua. Se estima que dos tercios del azufre que hay en el aire provienen de los volcanes. Los depósitos de azufre elemental se pueden ver en las laderas del monte Santa Elena, cuya última erupción se produjo en 1980. A temperaturas elevadas, el sulfuro de hidrógeno gaseoso que exhala un volcán se oxida en el aire del modo siguiente:

Depósitos de azufre en un sitio volcánico.

$$2H_2S(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2SO_2(g) + 2H_2O(g)$$

Parte del SO_2 se reduce con más H_2S del volcán a azufre elemental y agua:

$$2H_2S(g) + SO_2(g) \longrightarrow 3S(s) + 2H_2O(g)$$

El resto de SO_2 se libera en la atmósfera, donde reacciona con agua y forma lluvia ácida (vea la sección 17.6).

La fuerza de una erupción volcánica lleva una cantidad considerable de gas a la estratosfera. Ahí, el SO_2 se oxida para convertirse en SO_3, que a su vez se transforma en aerosol de ácido sulfúrico mediante un conjunto de complicados mecanismos. Además de destruir la capa de ozono de la estratosfera (vea la página 779), estos aerosoles también alteran el

Figura 17.10 Erupción volcánica en la isla de Hawai.

clima. Como la estratosfera está encima de los patrones climáticos atmosféricos, las nubes de aerosoles a menudo persisten durante más de un año. Los aerosoles absorben parte de la radiación solar y como consecuencia la temperatura en la superficie de la Tierra desciende. Sin embargo, este efecto de enfriamiento es local, porque depende del sitio y de la frecuencia de las erupciones volcánicas.

17.5 Efecto invernadero

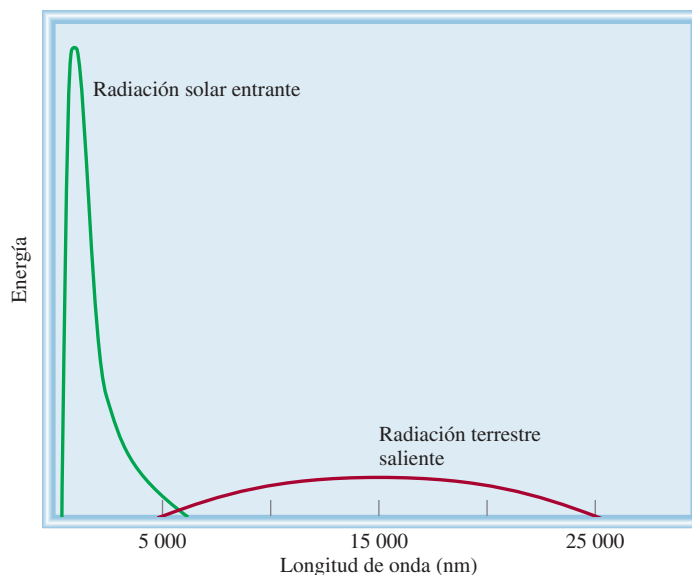
Aunque el dióxido de carbono constituye sólo una mínima parte de la atmósfera de la Tierra, con una concentración de 0.033% en volumen (vea la tabla 17.1), tiene un papel fundamental en el control del clima. El término ***efecto invernadero*** describe *el mecanismo por el cual los gases de la atmósfera, en particular el dióxido de carbono, atrapan el calor cerca de la superficie de la Tierra*. El techo de vidrio de un invernadero transmite la luz solar visible y absorbe parte de la radiación infrarroja (IR) emitida, y de esta manera atrapa el calor. En cierto modo, el dióxido de carbono funciona como un techo de vidrio, excepto que el aumento de temperatura en un invernadero se debe principalmente a que la circulación del aire interior está restringida. Se ha calculado que si en la atmósfera no hubiera dióxido de carbono, ¡la Tierra sería unos 30°C más fría!

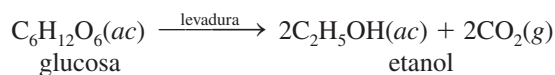
Un sorprendente ejemplo del efecto invernadero se encuentra en Venus, donde 97% de la atmósfera está constituida por CO_2 y la presión atmosférica es 9×10^6 Pa (equivalente a 89 atm). ¡La temperatura de la superficie de Venus es de aproximadamente 730 K!

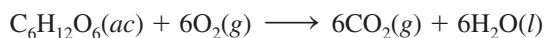
La figura 17.11 muestra el ciclo del carbono en nuestro ecosistema global. La transferencia de dióxido de carbono hacia la atmósfera y desde ésta es una parte esencial del ciclo de este elemento. El dióxido de carbono se genera cuando cualquier forma de carbono o compuesto que tenga carbono se quema con un exceso de oxígeno. Muchos carbonatos producen CO_2 cuando se calientan, y todos lo producen cuando se tratan con ácido:

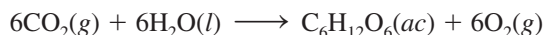
$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$
$$CaCO_3(s) + 2HCl(ac) \longrightarrow CaCl_2(ac) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

Figura 17.11 Ciclo del carbono.

Figura 17.12 La radiación entrante del Sol y la radiación saliente de la superficie de la Tierra.

El dióxido de carbono también es un producto secundario de la fermentación del azúcar:

$$\underset{\text{glucosa}}{C_6H_{12}O_6(ac)} \xrightarrow{\text{levadura}} \underset{\text{etanol}}{2C_2H_5OH(ac)} + 2CO_2(g)$$

Los animales consumen carbohidratos y otras moléculas complejas que contienen carbono, y el CO_2 es el producto final de su metabolismo que se elimina en la respiración:

$$C_6H_{12}O_6(ac) + 6O_2(g) \longrightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l)$$

Como se mencionó antes, la actividad volcánica es otra fuente importante de CO_2.

El dióxido de carbono se elimina de la atmósfera por las plantas fotosintéticas y por ciertos microorganismos:

Esta reacción requiere energía radiante (luz visible).

$$6CO_2(g) + 6H_2O(l) \longrightarrow C_6H_{12}O_6(ac) + 6O_2(g)$$

Cuando las plantas y los animales mueren, el carbono de sus tejidos se oxida para convertirse en CO_2 y regresar a la atmósfera. Además de reciclarse en estos procesos, el CO_2 atmosférico está en equilibrio dinámico con los carbonatos que se encuentran en los lagos y los océanos.

La energía solar radiante que recibe la Tierra se distribuye en una banda de longitudes de onda de 100 a 5 000 nm, pero la mayor parte de la energía está concentrada en la región visible del espectro que abarca longitudes de onda de 400 a 700 nm (figura 17.12). Por lo contrario, la radiación térmica que emana de la superficie de la Tierra tiene longitudes de onda mayores que 4 000 nm (región IR) porque la temperatura promedio de la superficie es mucho menor que la del Sol. El vapor de agua y el dióxido de carbono pueden absorber la radiación IR que sale, no así el nitrógeno o el oxígeno.

Figura 17.13 Movimiento vibratorio de una molécula diatómica. Los enlaces químicos se pueden estirar y comprimir como un resorte.

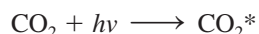
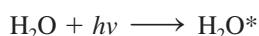
Todas las moléculas vibran, aun a las temperaturas más bajas. La energía asociada con la vibración molecular está cuantizada, igual que las energías electrónicas de los átomos y las moléculas. Para vibrar con mayor energía, una molécula debe absorber un fotón de una longitud de onda específica de la región IR. Sin embargo, primero debe cambiar su momento dipolar *mientras* vibra. [Recuerde que el momento dipolar de una molécula es el producto de las cargas por la distancia que hay entre ellas (vea la página 420).] En la figura 17.13 se ilustran

las distintas formas en que puede vibrar una molécula diatómica. Si la molécula es homonuclear, como el N_2 y el O_2, no puede haber cambio en su momento dipolar; la molécula tendrá un momento dipolar cero sin importar qué tan cerca o lejos estén los dos átomos. Se dice que estas moléculas son inactivas a la radiación IR porque *no pueden* absorber este tipo de radiación. Por otro lado, todas las moléculas diatómicas heteronucleares son activas en el IR; es decir, absorben la radiación IR porque sus momentos dipolares cambian de forma continua al cambiar la longitud de los enlaces.

Una molécula *poliatómica* puede vibrar en más de una forma. El agua, por ejemplo, vibra en tres formas distintas, como se aprecia en la figura 17.14. Como el agua es una molécula polar, es fácil ver que cualquiera de estas vibraciones produce un cambio en el momento dipolar porque cambia la longitud del enlace. En consecuencia, una molécula de H_2O es activa en el IR. El dióxido de carbono tiene una geometría lineal y es no polar. Una molécula de CO_2 puede vibrar en cuatro formas distintas, dos de las cuales se muestran en la figura 17.15. En una de ellas [figura 17.15*a*)], los átomos se desplazan en forma simétrica desde el centro de gravedad y no generan un momento dipolar; pero la otra forma [figura 17.15*b*)] es activa en el IR porque el momento dipolar cambia de cero a un valor máximo en una dirección y luego alcanza el mismo valor máximo cuando hay un cambio a la posición opuesta.

Cuando una molécula de H_2O o de CO_2 recibe un fotón de la región del IR es promovida a un nivel superior de energía vibratoria:

$$H_2O + h\nu \longrightarrow H_2O^*$$

$$CO_2 + h\nu \longrightarrow CO_2^*$$

(el asterisco indica una molécula excitada en sus vibraciones). Estas moléculas energéticamente excitadas son inestables y muy pronto pierden el exceso de energía, ya sea por colisión con otras moléculas o por emisión espontánea de radiación. Parte de esta radiación se emite al espacio exterior y parte regresa a la superficie de la Tierra.

Aunque la cantidad total de vapor de agua de nuestra atmósfera no ha variado mucho en años, el aumento en la concentración de CO_2 ha sido constante desde principios del siglo xx como resultado de la quema de combustibles fósiles (petróleo, gas natural y carbón). En la figura 17.16 se muestran los porcentajes de emisión de CO_2 en Estados Unidos durante 1998 como consecuencia de las actividades humanas, y en la figura 17.17 se presentan las variaciones de concentración del dióxido de carbono en un periodo de varios años, medidas en Hawai. Las oscilaciones según las estaciones en el hemisferio norte se deben a la remoción del CO_2 por la fotosíntesis durante la época de cultivo y su acumulación durante el otoño e invierno. La tendencia clara es que el CO_2 atmosférico aumenta, con una velocidad de casi 1 ppm (una parte de CO_2 por millón de partes de aire) en volumen por año, ¡lo cual equivale a 9×10^9 toneladas de CO_2! Los científicos calculan que para el año 2010, la concentración de CO_2 será 25% mayor que la que existía en la época preindustrial.

Figura 17.14 Tres diferentes modos de vibración de una molécula de agua. Imagine cada tipo de vibración al mover los átomos a lo largo de las flechas y después invertir sus direcciones.

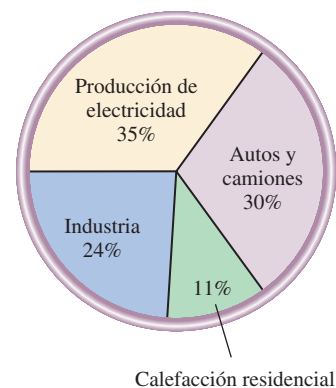



Figura 17.16 Fuentes de emisión de dióxido de carbono en Estados Unidos. Observe que no todo el CO_2 emitido entra a la atmósfera; las "cuencas" de dióxido de carbono, como el océano, recogen una parte.

Figura 17.15 Dos de las cuatro formas en las que una molécula de dióxido de carbono puede vibrar. La vibración en *a*) no produce un cambio en el momento dipolar, pero la vibración en *b*) activa la molécula en el IR.

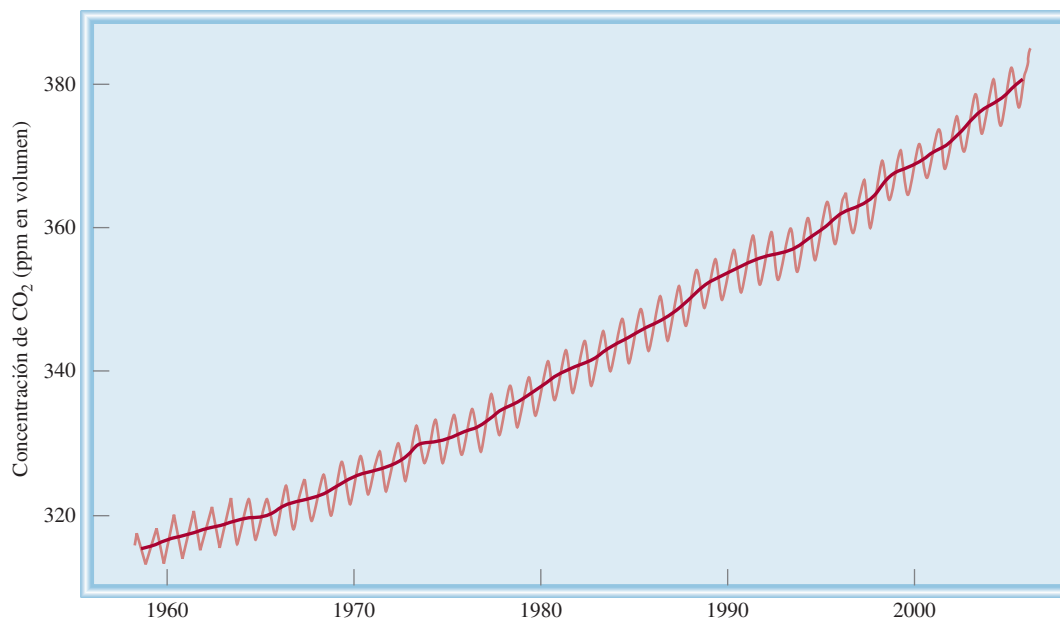



Figura 17.17 Variación anual en la concentración de dióxido de carbono en el Mauna Loa, en Hawai. La tendencia general apunta claramente hacia un incremento en el dióxido de carbono atmosférico.

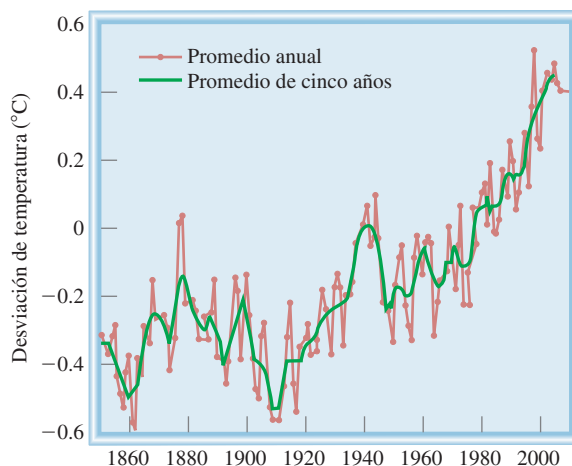
Además del CO_2 y del vapor de H_2O, otros gases de invernadero como CFC, CH_4, NO_x y N_2O también contribuyen al calentamiento de la atmósfera. En la figura 17.18 se observa cómo ha aumentado en forma gradual la temperatura con el paso de los años, y en la figura 17.19 se muestran las contribuciones relativas de los gases de invernadero al calentamiento de la Tierra.

La diferencia en la temperatura global entre el día de hoy y la última era del hielo es sólo de 4 a 5°C.

Algunos meteorólogos predicen que si la acumulación de los gases de invernadero continúa a este ritmo, la temperatura promedio de la Tierra aumentará alrededor de 1 a 3°C en este siglo. Aunque el aumento de temperatura de unos cuantos grados podría parecer insignificante, en realidad es lo bastante grande para alterar el delicado balance térmico de la Tierra y ocasionar que los glaciares y capas de hielo se derritan. Como consecuencia, el nivel del mar podría aumentar e inundar las zonas costeras.

A medida que se industrialicen más naciones, se incrementará de manera considerable la producción de CO_2.

Para combatir el efecto invernadero es preciso disminuir las emisiones de dióxido de carbono. Para ello es necesario optimizar la eficiencia de la energía en los vehículos y los sistemas de calefacción e iluminación domésticos. También es importante desarrollar fuentes de energía no fósiles, como las celdas fotovoltaicas, que sustituyan a los combustibles fósiles. La energía nuclear es una alternativa viable, pero su empleo aún es muy controvertido porque

Figura 17.18 El cambio en la temperatura global desde 1850 al momento actual. (Fuente: NASA Goddard Institute for Space Studies.)

es difícil eliminar los desechos radiactivos, además de que es más factible que ocurran accidentes en las plantas nucleares que en las de energía convencional (vea el capítulo 23). La propuesta de retirar poco a poco la producción de los CFC, que son los gases de invernadero más potentes, ayudará a retardar el calentamiento. Otras medidas que deben tomarse para controlar la emisión de CO_2 son recuperar el gas metano generado en los depósitos sanitarios y disminuir las fugas de gas natural. Por último, es vital conservar la selva del Amazonas, los bosques tropicales del sureste asiático y otros grandes bosques con el fin de mantener estable la concentración atmosférica de CO_2. La tala de los bosques para convertirlos en tierras de cultivo y pastizales para el ganado daña de manera irreversible el delicado ecosistema y altera en forma permanente el patrón climático de la Tierra.

CO_2 55%
N_2O 6%
CH_4 15%
CFCs 24%

Figura 17.19 Contribución de los diferentes gases de invernadero al calentamiento global. Las concentraciones de CFC y de metano son mucho más bajas que las de dióxido de carbono. No obstante, como pueden absorber radiación IR mucho más efectivamente que el CO_2, tienen una contribución importante en el efecto del calentamiento global.

EJEMPLO 17.2

De los siguientes gases: CO, NO, NO_2, Cl_2, H_2 y Ne, ¿cuáles se pueden calificar como gases de invernadero?

Estrategia Para comportarse como gas de invernadero, cualquier molécula debe poseer un momento dipolar o una parte de sus movimientos vibratorios debe generar un momento dipolar temporal. Estas condiciones de inmediato descartan las moléculas diatómicas homonucleares y las especies atómicas.

Solución Sólo el CO, el NO y el NO_2, que son moléculas polares, se consideran gases de invernadero. El Cl_2 y el H_2 son moléculas diatómicas homonucleares, y el Ne es atómico. Estas tres últimas especies no exhiben vibraciones activas en el IR.

Ejercicio de práctica ¿Cuál de los siguientes compuestos es más eficaz como gas de invernadero: CO o H_2O?

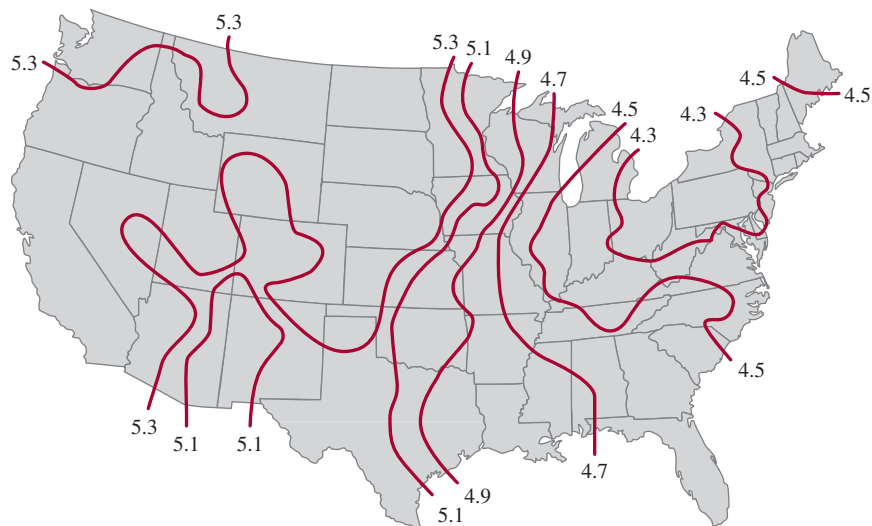
Problema similar: 17.36.

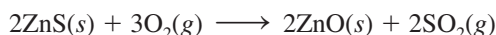
17.6 Lluvia ácida

Cada año, la lluvia ácida causa pérdidas de cientos de millones de dólares por daños a las construcciones y monumentos de piedra en todas partes del mundo. Algunos químicos especialistas en el ambiente utilizan el término “lepra de las piedras” para describir la corrosión de las piedras causada por la lluvia ácida (figura 17.20). La lluvia ácida también es perjudicial para la vegetación y la vida acuática. Hay muchos casos bien documentados, que ejemplifican cómo la lluvia ácida ha destruido tierras de cultivo y bosques y ha ocasionado la muerte de organismos acuáticos (vea la figura 15.10).

Los científicos han sabido de la existencia de cierto tipo de lluvia ácida desde el siglo XIX, pero no fue sino hasta hace unos 30 años que este tema fue de dominio público.

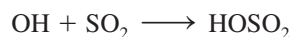
Figura 17.20 Efecto de la lluvia ácida en la estatua de mármol de George Washington en Washington Square, en la ciudad de Nueva York. Las fotos se tomaron con una diferencia de 50 años (1944-1994).

Figura 17.21 El pH promedio de la precipitación en Estados Unidos en 1994. La mayor parte del SO_2 proviene de los estados del medio oeste. Los vientos preponderantes transportan las gotas ácidas formadas sobre el noreste. Los óxidos de nitrógeno también contribuyen a la formación de lluvia ácida.

La precipitación pluvial en el noreste de Estados Unidos tiene un pH promedio de 4.3 (figura 17.21). Como el CO_2 atmosférico está en equilibrio con el agua de lluvia, no se esperaría que ésta tuviera un pH menor que 5.5. El dióxido de azufre (SO_2) y, en menor grado, los óxidos de nitrógeno de las emisiones de los vehículos, son los responsables de que el agua de lluvia sea más ácida. Los óxidos ácidos, como el SO_2, reaccionan con el agua y forman los ácidos correspondientes. El SO_2 atmosférico proviene de varias fuentes. La naturaleza misma contribuye en la emisión de SO_2 con las erupciones volcánicas. Asimismo, muchos metales se encuentran combinados con azufre en forma natural. Para extraer los metales a menudo es necesario *fundir* o *calcinar* los minerales. Esto es, el sulfuro metálico se calienta en aire para formar el óxido del metal y SO_2. Por ejemplo,

$$2ZnS(s) + 3O_2(g) \longrightarrow 2ZnO(s) + 2SO_2(g)$$

El óxido metálico se reduce con más facilidad que el sulfuro (con un metal más reactivo, y en algunos casos, con carbono) para liberar el metal.

Aunque la fundición es una fuente importante de SO_2, la mayor parte del SO_2 que contamina la atmósfera proviene de la quema de combustibles fósiles en la industria, las plantas generadoras de electricidad y los hogares (figura 17.22). El contenido de azufre de la hulla o carbón mineral va de 0.5 a 5% en masa, dependiendo de la fuente de carbón. El contenido de azufre en otros combustibles fósiles también es muy variable. Por ejemplo, el petróleo del Medio Oriente tiene un contenido bajo de azufre, en tanto que el de Venezuela tiene un contenido alto de este elemento. Los compuestos de nitrógeno que hay en el petróleo y el carbón se transforman en óxidos de nitrógeno, que también acidifican el agua de lluvia.

En suma, ¡cada año se liberan a la atmósfera entre 50 y 60 millones de toneladas de SO_2! En la troposfera, el SO_2 se oxida casi por completo hasta H_2SO_4 en forma de aerosol, el cual termina por ser arrastrado como lluvia ácida. El mecanismo que transforma el SO_2 en H_2SO_4 es muy complejo y aún no está del todo claro. Se cree que la reacción se inicia por la acción del radical hidroxilo (OH):

$$OH + SO_2 \longrightarrow HOSO_2$$

El radical $HOSO_2$ se oxida aún más hasta producir SO_3:

$$HOSO_2 + O_2 \longrightarrow HO_2 + SO_3$$

El trióxido de azufre reaccionaría rápidamente con el agua para formar ácido sulfúrico

$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$

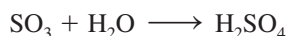
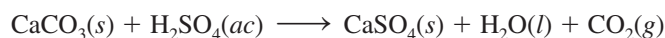
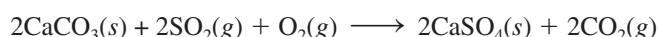
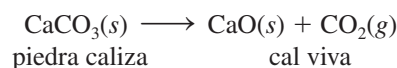



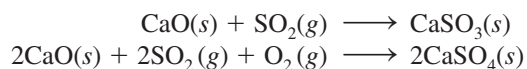
Figura 17.22 Dióxido de azufre y otros contaminantes del aire liberados en la atmósfera por una planta generadora de energía eléctrica basada en la combustión de carbón.

El SO_2 también puede oxidarse hasta SO_3 y después, mediante una catálisis heterogénea sobre partículas sólidas, puede transformarse en H_2SO_4. Con el tiempo, la lluvia ácida corroe las construcciones de piedra caliza y de mármol ($CaCO_3$). La reacción más común es:

$$CaCO_3(s) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow CaSO_4(s) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

El dióxido de azufre también ataca directamente al carbonato de calcio:

$$2CaCO_3(s) + 2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CaSO_4(s) + 2CO_2(g)$$

Es posible remediar los efectos de la contaminación debida al SO_2 de dos maneras. La forma más directa es eliminar el azufre de los combustibles fósiles antes de quemarlos, pero esto es difícil por razones tecnológicas. Otra forma, más barata pero menos eficaz, es eliminar el SO_2 a medida que se forma. Por ejemplo, en un proceso se inyecta piedra caliza en polvo en el quemador o en el horno de la planta generadora de energía junto con el carbón (figura 17.23). A temperaturas elevadas se lleva a cabo la siguiente reacción de descomposición:

$$\underset{\text{piedra caliza}}{CaCO_3(s)} \longrightarrow \underset{\text{cal viva}}{CaO(s)} + CO_2(g)$$

La cal viva reacciona con el SO_2 formando sulfito de calcio y pequeñas cantidades de sulfato de calcio:

$$CaO(s) + SO_2(g) \longrightarrow CaSO_3(s)$$
$$2CaO(s) + 2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CaSO_4(s)$$

Para eliminar el SO_2 remanente se inyecta una suspensión acuosa de cal viva a la cámara de purificación antes de liberar los gases por la chimenea. A los lagos y suelos también se les agrega cal viva para reducir su acidez. A este procedimiento se le conoce como *encalado* (figura 17.24).

Otra forma eficaz de reducir la emisión de SO_2 es instalar una planta de ácido sulfúrico cerca del lugar donde se refinan los minerales metálicos. El SO_2 producido por el calcinado de los sulfuros metálicos se captura para utilizarlo en la síntesis de ácido sulfúrico. ¡Sin duda, transformar un contaminante generado en un proceso en materia prima para otro proceso es una estrategia muy sensata!

Mayoritariamente CO_2 y aire

Chimenea

Horno

Cámara de purificación

Suspensión acuosa de CaO

$CaCO_3$

$S + O_2 \longrightarrow SO_2$
$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$
$CaO + SO_2 \longrightarrow CaSO_3$

SO_2, CO_2
Aire

Aire

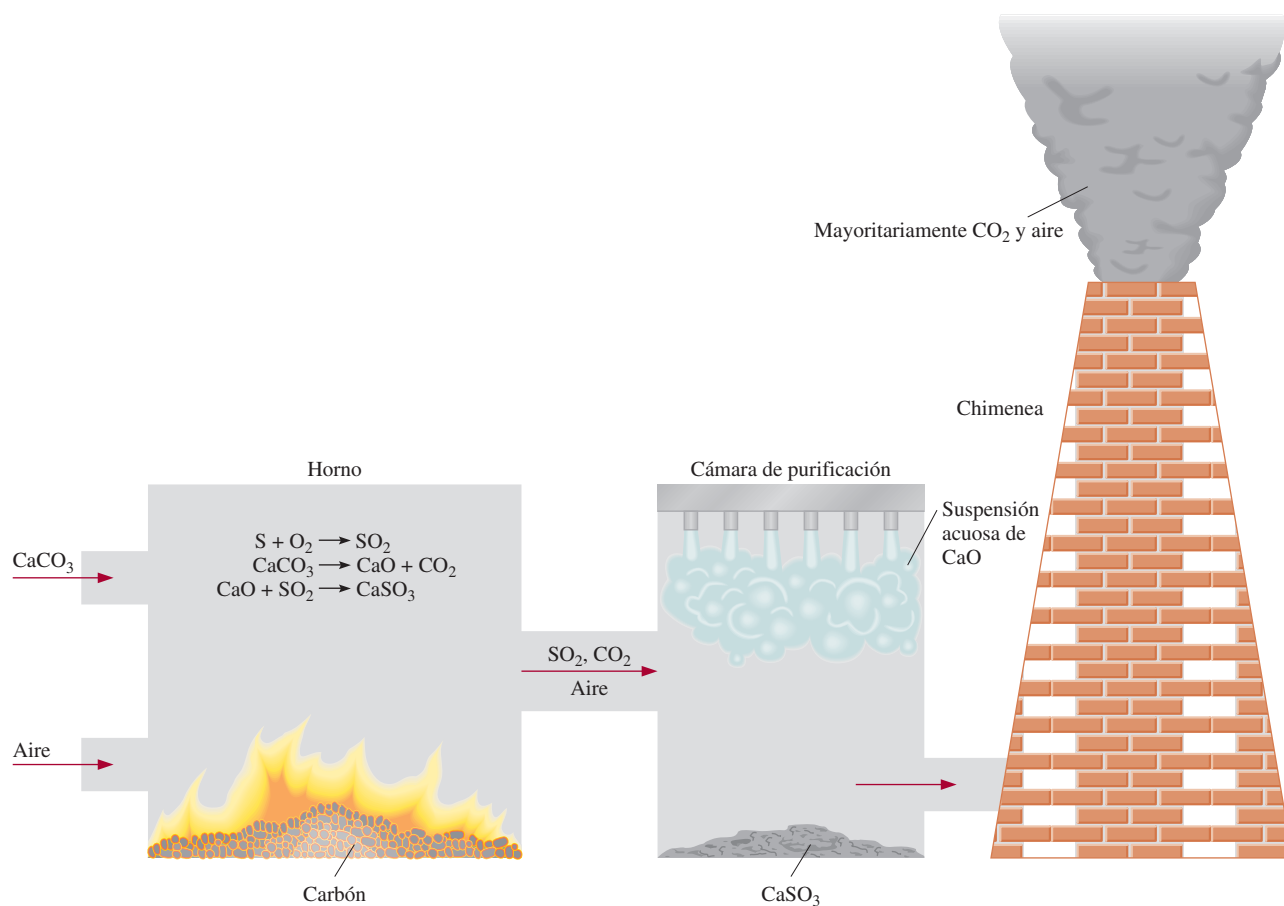
Carbón

$CaSO_3$

Figura 17.23 Procedimiento común para eliminar el SO_2 proveniente de la quema de combustible fósil. La piedra caliza pulverizada se descompone en CaO, el cual reacciona con SO_2 para formar $CaSO_3$. El SO_2 restante reacciona con una suspensión acuosa de CaO para formar $CaSO_3$.

Figura 17.24 Dispersión del óxido de calcio (CaO) sobre el suelo acidificado. Este proceso se denomina encalado.

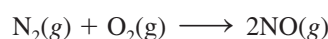
17.7 Esmog fotoquímico

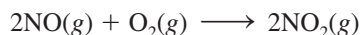
El uso excesivo de los automóviles es la causa de la formación del esmog fotoquímico.

La palabra "esmog" se acuñó originalmente para describir la combinación de humo y neblina que cubrió la ciudad de Londres en la década de 1950. El principal responsable de esta nube dañina fue el dióxido de azufre. En la actualidad, es más común hablar de ***esmog fotoquímico***, que *se forma por la reacción de los gases que emanan de los automóviles en presencia de la luz solar*.

Los gases que escapan de los automóviles contienen sobre todo NO, CO y varios hidrocarburos crudos. Estos gases se conocen como *contaminantes primarios* porque desencadenan una serie de reacciones fotoquímicas que producen *contaminantes secundarios*. Los contaminantes secundarios están constituidos, principalmente, por NO_2 y O_3 y son los responsables de la acumulación del esmog.

El óxido nítrico es el producto de la reacción entre el nitrógeno y el oxígeno atmosféricos que se lleva a cabo en los motores de los automóviles a temperaturas elevadas:

$$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO(g)$$

El óxido nítrico se libera a la atmósfera y rápidamente se oxida a dióxido de nitrógeno:

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

La luz solar cataliza la descomposición fotoquímica del NO_2 (a una longitud de onda poco menor de 400 nm), que se transforma en NO y O:

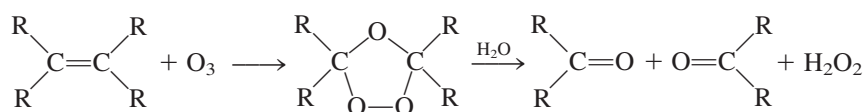
$$NO_2(g) + h\nu \longrightarrow NO(g) + O(g)$$

El oxígeno atómico es una especie muy reactiva y puede desencadenar varias reacciones importantes, como la formación de ozono:

$$O(g) + O_2(g) + M \longrightarrow O_3(g) + M$$

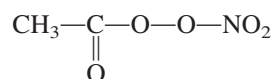
donde M es alguna sustancia inerte, como N_2. El ozono ataca los enlaces C═C del hule:

El ozono juega un papel dual en la atmósfera: es el doctor Jekyll en la estratosfera y el señor Hyde en la troposfera.

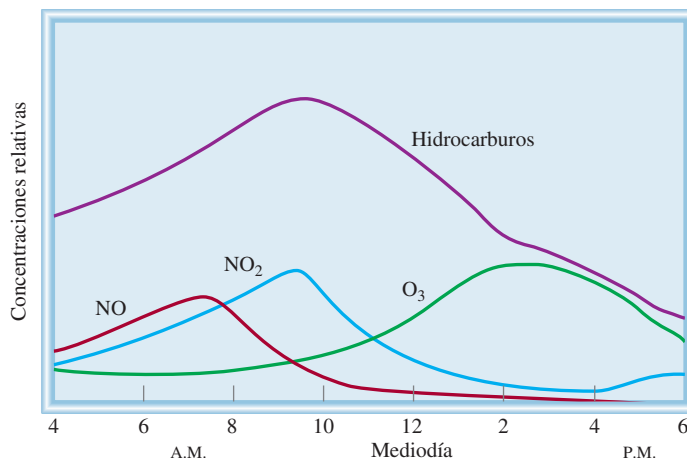
$$R_2C{=}CR_2 + O_3 \longrightarrow R_2C(O)(O{-}O)CR_2 \xrightarrow{H_2O} R_2C{=}O + O{=}CR_2 + H_2O_2$$

donde R representa un grupo de átomos de C e H. En las zonas muy contaminadas por el tráfico, la reacción puede ocasionar que los neumáticos de los automóviles se resquebrajen. Los tejidos pulmonares y otras moléculas biológicas resultan dañados por razones similares.

El ozono también se forma por un conjunto de reacciones muy complejas en las que participan hidrocarburos crudos, óxidos de nitrógeno y oxígeno. Uno de los productos de estas reacciones es el nitrato de peroxiacetilo (PAN, por sus siglas en inglés):

$$CH_3{-}\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}O{-}O{-}NO_2$$

PAN

El PAN es un poderoso lacrimógeno (produce lagrimeo) y causa dificultad para respirar.

En la figura 17.25 se muestran las variaciones características de los contaminantes primarios y secundarios en el transcurso de un día. A temprana hora, la concentración de NO_2 es muy baja. Tan pronto como la radiación solar penetra a la atmósfera, se forma más NO_2 a partir de NO y O_2. Observe que la concentración de ozono permanece baja en las primeras horas de la mañana. A medida que aumenta la concentración de los hidrocarburos crudos y

Figura 17.25 Variaciones típicas, a diversas horas, en la concentración de los contaminantes del aire en un día con esmog.

La niebla sobre las Montañas Smoky la ocasionan los aerosoles producidos por la oxidación de hidrocarburos desprendidos por los pinos.

de los aldehídos en el aire, también hay un aumento rápido en los niveles de NO_2 y O_3. Las concentraciones de estos contaminantes dependen, por supuesto, del lugar, del tráfico y de las condiciones climáticas, pero su presencia siempre se acompaña de neblina (figura 17.26). La oxidación de los hidrocarburos da origen a varios intermediarios orgánicos, como alcoholes y ácidos carboxílicos, que son menos volátiles que los mismos hidrocarburos. En algún momento estas sustancias se condensan en pequeñas gotas de líquido. Cuando las gotas se esparcen en el aire (a lo que se denomina *aerosoles*), dispersan la luz solar y reducen la visibilidad. Esta interacción también hace que el aire se vea brumoso.

Como ya se conocen mejor los procesos de la formación del esmog fotoquímico se han hecho grandes esfuerzos para reducir la concentración de los contaminantes primarios. Actualmente, los automóviles vienen equipados con convertidores catalíticos, que se han diseñado para oxidar el CO y los hidrocarburos crudos a CO_2 y H_2O, y para reducir el NO y NO_2 a N_2 y O_2 (vea la sección 13.6). Mejorar el transporte público y construir motores más eficientes para los automóviles también ayudaría a disminuir la contaminación del aire en las zonas urbanas. Recientemente se logró un avance tecnológico para combatir el esmog fotoquímico. Los radiadores de los automóviles y las compresoras acondicionadoras de aire se cubren con un catalizador de platino, con lo que un automóvil en marcha purifica el aire que circula en el interior del motor al convertir el ozono y el monóxido de carbono en oxígeno y dióxido de carbono:

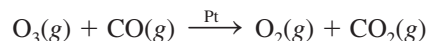
$$O_3(g) + CO(g) \xrightarrow{\text{Pt}} O_2(g) + CO_2(g)$$

En una ciudad como Los Ángeles, donde los automóviles recorren en conjunto casi 300 millones de millas por día, esta innovación mejorará sustancialmente la calidad del aire, y tal vez disminuya la frecuencia de los boletines que advierten a los residentes de “altos niveles de ozono”. ¡De hecho, un conductor en la autopista ayudaría a limpiar el aire!

Figura 17.26 Un día con esmog en la ciudad de Nueva York.

17.8 Contaminación doméstica

La contaminación en los espacios cerrados es tan difícil de evitar como la del aire. La calidad del aire en el hogar y los centros de trabajo se ve alterada por los materiales con que están construidos, por la actividad humana y por otros factores del ambiente. Los contaminantes domésticos más comunes son radón, monóxido de carbono y dióxido de carbono, y formaldehído.

El riesgo del radón

A mediados de la década de 1980, en un caso que tuvo mucha publicidad, un empleado que se presentó a trabajar en Limerick Nuclear Power Plant, en Pensilvania, activó el detector de radiación de la planta. Para su sorpresa, ¡la fuente de su contaminación no era la planta nuclear, sino el radón que había en su hogar!

Se ha dicho y escrito mucho acerca del peligro potencial del radón como contaminante del aire. Pero, ¿qué es el radón?, ¿de dónde proviene?, ¿cómo afecta nuestra salud?

El radón es un elemento del grupo 8A (de los gases nobles) y es un producto intermedio de la desintegración radiactiva del uranio-238. Todos los isótopos de radón son radiactivos, pero el radón-222 es el más peligroso porque su vida media es más larga (3.8 días). El radón representa poco más de la mitad de la radiactividad basal de la Tierra y se genera sobre todo por los minerales de fosfato y uranio (figura 17.27).

La serie de desintegración del uranio se analiza en el capítulo 23.

Desde la década de 1970 se han detectado altos niveles de radón en los hogares construidos sobre terrenos recuperados que albergan depósitos de minas de uranio. El radón es un gas incoloro, inodoro e insípido que entra a los edificios por las pequeñas grietas de los cimientos (figura 17.28). Es ligeramente soluble en agua, por lo que es capaz de dispersarse en distintos medios. El radón-222 es un emisor de partículas alfa; cuando se desintegra forma los isótopos radiactivos polonio-214 y polonio-218, que pueden llegar a acumularse a niveles elevados en los espacios cerrados. Estas partículas sólidas radiactivas se pueden adherir al polvo y al humo e inhalarse hacia los pulmones y depositarse en el tracto respiratorio. Si se respiran durante periodos prolongados, las partículas alfa emitidas por el polonio y sus productos de desintegración, que también son radiactivos, pueden ocasionar cáncer de pulmón.

Después del tabaquismo, el radón es el principal causante de cáncer de pulmón en Estados Unidos. Probablemente sea responsable de más de 20 000 muertes al año.

¿Qué medidas conviene tomar para combatir la contaminación de los interiores por el radón? El primer paso es medir los niveles de radón en los cimientos con un detector de prueba que sea confiable. En el comercio se consigue un tipo de dispositivos para hacer mediciones de radón a corto y largo plazos (figura 17.29). En las pruebas a corto plazo se recogen los productos de desintegración del radón en carbón activado (carbón tratado térmicamente) durante un lapso de varios días. El recipiente se envía a un laboratorio para que los técnicos midan la radiactividad (rayos γ) de los productos de desintegración del radón (plomo-214 y bismuto-214). Una vez conocido el tiempo de exposición, el técnico hace cálculos para determinar la concentración de radón. Los detectores para hacer pruebas a largo plazo utilizan un

Figura 17.27 Fuentes de radiactividad basal.

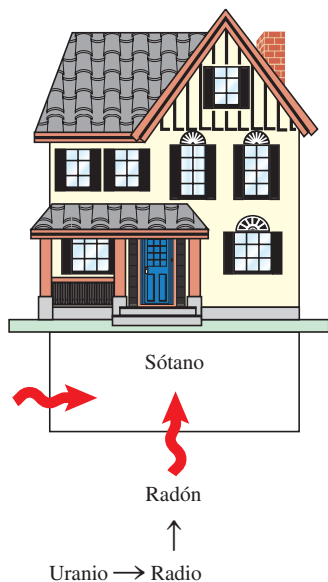



Figura 17.28 El radón por lo general entra a las casas a través de los cimientos o las paredes del sótano.

Figura 17.29 Detectores domésticos de radón: detector de huellas de largo plazo (izquierda) y cartucho de carbón de corto plazo (derecha).

trozo de película de un polímero especial donde las partículas alfa dejan su "huella". Después de unos meses de exposición, la película se graba con una disolución de hidróxido de sodio y se cuenta el número de huellas. Una vez que se conoce el tiempo de exposición, el técnico procede a calcular la concentración de radón. Si los niveles son inaceptables, la casa debe ventilarse con regularidad. Esta precaución es importante sobre todo en las casas construidas recientemente porque están mejor aisladas. Lo más efectivo para evitar la contaminación por radón es orientar el gas antes de que entre a la casa. Por ejemplo, se puede instalar un conducto de ventilación para sacar el aire del sótano.

Se ha suscitado una gran polémica en torno a los efectos del radón en la salud. En los años de 1950 se hicieron los primeros estudios clínicos de sus efectos, cuando se admitió que los mineros que trabajaban en las minas de uranio tenían una incidencia muy alta de cáncer de pulmón. Algunos científicos han puesto en duda la validez de estos estudios porque los mineros también eran fumadores. Es muy probable que haya un efecto sinérgico entre el radón y el hábito de fumar para que se desarrolle cáncer de pulmón. Los productos de desintegración del radón no sólo se adhieren a los depósitos de alquitrán del tabaco en los pulmones, sino también a las partículas sólidas del humo del cigarro, que pueden inhalar los fumadores y los no fumadores. Es necesario que se hagan estudios más sistemáticos para evaluar el impacto ambiental del radón. Entre tanto, la Agencia de Protección del Medio Ambiente (EPA, por sus siglas en inglés) recomienda que se ponga remedio cuando el nivel de radiactividad por radón exceda los 4 picocuries (pCi) por litro de aire. (Un curie corresponde a 3.70×10^{10} desintegraciones del núcleo radiactivo por segundo; un picocurie es una billonésima de curie, o 3.70×10^{-2} desintegraciones por segundo.)

EJEMPLO 17.3

La vida media de Rn-222 es de 3.8 días. Si se parte de 1.0 g de Rn-222, ¿cuánto radón quedará después de 10 vidas medias? Recuerde que la desintegración radiactiva obedece a una cinética de primer orden.

Estrategia Toda desintegración radiactiva obedece a una cinética de primer orden. Por tanto, su vida media es independiente de su concentración inicial.

(*continúa*)

Solución Después de una vida media, la cantidad de radón remanente es 0.5 × 1.0 g o 0.5 g. Después de dos vidas medias, sólo restan 0.25 g de Rn. Si se generaliza la fracción del isótopo restante después de *n* vidas medias como $(1/2)^n$, donde $n = 10$, escribimos

$$\text{cantidad de Rn-222 restante} = 1.0\ \text{g} \times \left(\frac{1}{2}\right)^{10}$$
$$= 9.8 \times 10^{-4}\ \text{g}$$

Otra posible solución es calcular la constante de velocidad de primer orden de la vida media; luego usar la ecuación (13.3) para calcular la concentración de radón después de 10 vidas medias. Inténtelo.

Problema similar: 17.73.

Ejercicio de práctica La concentración de Rn-222 en el sótano de una casa es de 1.8×10^{-6} mol/L. Suponga que el aire permanece estático y calcule la concentración de radón después de 2.4 días.

Dióxido de carbono y monóxido de carbono

Tanto el dióxido de carbono (CO_2) como el monóxido de carbono (CO) son productos de la combustión. El CO_2 se forma cuando la combustión se hace en presencia de un exceso de oxígeno; cuando éste se encuentra en cantidades restringidas se forman CO y CO_2. Las fuentes de estos gases en interiores son las estufas de gas y de leña, los calefactores, el humo del tabaco, la respiración humana y los gases que salen del escape de los automóviles (en las cocheras). El dióxido de carbono no es un gas tóxico, pero tiene un efecto asfixiante (vea la sección de Química en acción de la página 526). La concentración de CO_2 en los edificios mal ventilados puede llegar a ser de 2 000 ppm en volumen (en comparación con 3 ppm en el exterior). Las personas que trabajan en rascacielos y otros espacios cerrados están expuestas a concentraciones elevadas de CO_2, se fatigan con mayor facilidad y tienen dificultad para concentrarse. La solución para la contaminación por CO_2 es la ventilación adecuada.

El CO es también un gas incoloro e inodoro, pero a diferencia del CO_2, es muy venenoso. Su toxicidad radica en su alta capacidad de unirse a la hemoglobina, la transportadora de oxígeno en la sangre. Tanto el O_2 como el CO se unen al ion Fe(II) de la hemoglobina, pero ésta tiene una afinidad 200 veces mayor por el CO que por el O_2 (vea el capítulo 25). Las moléculas de hemoglobina que se encuentran unidas al CO (moléculas de carboxihemoglobina) no pueden transportar el oxígeno necesario para los procesos metabólicos. Con una pequeña cantidad de CO que se inhale se produce letargo y dolor de cabeza, y puede ocurrir la muerte cuando la mitad de las moléculas de hemoglobina forman el complejo con CO. La mejor acción al dar los primeros auxilios por envenenamiento con CO es trasladar de inmediato a la víctima a una zona con abundante oxígeno o reanimarla con respiración de boca a boca.

La concentración de carboxihemoglobina en la sangre de los fumadores habituales es dos a cinco veces más alta que la de los no fumadores.

Formaldehído

El formaldehído (CH_2O) es un líquido de olor bastante desagradable que se emplea para preservar especímenes de laboratorio. Las resinas de formaldehído se utilizan en la industria como agentes adhesivos en los materiales utilizados en la construcción y en la manufactura de mobiliario, como la madera contrachapada y la madera aglomerada. También se utilizan espumas aislantes hechas de urea y formaldehído para llenar huecos en las paredes. Las resinas y las espumas se degradan lentamente y liberan formaldehído libre, sobre todo en condiciones de acidez y humedad. A bajas concentraciones, el formaldehído causa adormecimiento, náuseas, dolor de cabeza y otros malestares respiratorios. Las pruebas de laboratorio muestran que respirar concentraciones altas de formaldehído puede inducir cáncer en los animales, pero no está bien documentado que esto también suceda en los humanos. Los niveles permitidos (inofensivos) de formaldehído en el aire interior se han establecido en 0.1 ppm en volumen.

CH_2O

Dado que el formaldehído es un agente reductor, se han fabricado dispositivos para eliminarlo mediante una reacción redox. El aire de los espacios cerrados se hace circular a través de un purificador de aire que contiene un oxidante, como $Al_2O_3/KMnO_4$, que convierte el formaldehído en ácido fórmico (HCOOH), que es menos volátil y menos nocivo. La ventilación adecuada es la mejor manera para eliminar el formaldehído. Sin embargo, se debe tener la precaución de no eliminar demasiado rápido el aire de la habitación sin reemplazarlo, ya que una presión reducida provoca que las resinas de formaldehído se descompongan más rápido y, en consecuencia, se libere *más* formaldehído.

Resumen de conceptos

1. La atmósfera terrestre está compuesta principalmente por nitrógeno y oxígeno, más una cantidad mínima de otros gases. En los procesos químicos que tienen lugar en la atmósfera también influyen la radiación solar, las erupciones volcánicas y la actividad humana.
2. El bombardeo de moléculas y átomos por partículas solares produce las auroras en las regiones externas de la atmósfera. El resplandor de los transbordadores espaciales lo causa la excitación de las moléculas adsorbidas en la superficie del transbordador.
3. El ozono de la estratosfera absorbe la nociva radiación UV que abarca un intervalo de 200 a 300 nm y en esta forma protege la vida en la Tierra. Durante muchos años, los clorofluorocarbonos han destruido la capa de ozono.
4. Las erupciones volcánicas pueden contaminar el aire, disminuir el ozono de la estratosfera y alterar el clima.
5. El dióxido de carbono tiene la capacidad de absorber la radiación infrarroja, lo cual le permite atrapar parte del calor que emana de la Tierra y calentar su superficie. Otros gases como los CFC y el metano también contribuyen al calentamiento del planeta.
6. El dióxido de azufre y, en menor grado, los óxidos de nitrógeno que se generan por la quema de combustibles fósiles y los procesos de calcinado de los sulfuros metálicos, ocasionan la lluvia ácida.
7. El esmog fotoquímico es producido por la reacción fotoquímica de los gases que emanan de los vehículos en presencia de la luz solar. Ésta es una reacción compleja en la que participan los óxidos de nitrógeno, el ozono y los hidrocarburos.
8. La contaminación del aire en interiores (o contaminación doméstica) es causada por radón, un gas radiactivo que se forma por la desintegración del uranio; el monóxido de carbono y el dióxido de carbono, que son productos de combustión, y el formaldehído, una sustancia orgánica volátil que se libera de las resinas utilizadas en los materiales de construcción.

Términos básicos

Efecto invernadero, p. 781
Esmog fotoquímico, p. 789
Estratosfera, p. 773
Fijación de nitrógeno, p. 771
Ionosfera, p. 773
Mesosfera, p. 773
Termosfera, p. 773
Troposfera, p. 771

Preguntas y problemas

Atmósfera terrestre

Preguntas de repaso

17.1 Describa las regiones de la atmósfera terrestre.

17.2 Haga un bosquejo de los principales procesos de los ciclos del nitrógeno y del oxígeno.

17.3 Explique por qué los aviones supersónicos deben volar a gran altura (en la estratosfera) para funcionar al máximo.

17.4 La atmósfera de Júpiter está formada en gran parte por hidrógeno (90%) y helio (9%). ¿Qué diferencia existe entre esta mezcla de gases y la que compone la atmósfera terrestre? ¿Por qué es distinta su composición?

Problemas

17.5 De acuerdo con la tabla 17.1 calcule la fracción molar de CO_2 y su concentración en partes por millón en volumen.

17.6 Calcule la presión parcial de CO_2 (en atm) en el aire seco cuando la presión atmosférica es de 754 mmHg.

17.7 Describa los procesos que causan el calentamiento de la estratosfera.

17.8 Calcule la masa total (en kilogramos) de nitrógeno, oxígeno y dióxido de carbono gaseosos en la atmósfera. (*Sugerencia:* Vea el problema 5.102 y la tabla 17.1. Utilice el valor de 29.0 g/mol para la masa molar del aire.)

Fenómenos en las capas externas de la atmósfera

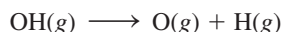
Preguntas de repaso

17.9 ¿Qué procesos originan la aurora boreal y la aurora austral?

17.10 ¿Por qué los astronautas no pueden liberar átomos de oxígeno para probar el mecanismo responsable del resplandor del transbordador?

Problemas

17.11 Se supone que el radical OH (una especie muy reactiva con un electrón no apareado) participa en algunos procesos atmosféricos. En la tabla 9.4 se indica que la energía del enlace oxígeno-hidrógeno en el OH es 460 kJ/mol. ¿Cuál es la máxima longitud de onda de radiación (en nm) que puede dar lugar a la siguiente reacción?

$$OH(g) \longrightarrow O(g) + H(g)$$

17.12 El color verde que se observa en la aurora boreal se debe a la emisión de un fotón por un átomo de oxígeno excitado electrónicamente a 558 nm. Calcule la diferencia de energía entre los dos niveles implicados en el proceso de emisión.

Destrucción del ozono en la estratosfera

Preguntas de repaso

17.13 Describa de manera breve la absorción de la radiación solar en la estratosfera por las moléculas de O_2 y O_3.

17.14 Explique los procesos que originan el calentamiento en la estratosfera.

17.15 Enumere las propiedades de los CFC y mencione cuatro usos importantes de estos compuestos.

17.16 ¿Cómo destruyen los CFC y los óxidos de nitrógeno la capa de ozono de la estratosfera?

17.17 ¿Cuál es la causa de los agujeros de ozono en los polos?

17.18 ¿Cómo contribuyen las erupciones volcánicas a la destrucción de ozono en la estratosfera?

17.19 Describa algunas formas de frenar la destrucción del ozono en la estratosfera.

17.20 Analice la efectividad de algunos de los sustitutos de los CFC.

Problemas

17.21 Dado que la cantidad de ozono en la estratosfera equivale a una capa de 3.0 mm de espesor a TPE en la Tierra, calcule el número de moléculas de ozono en la estratosfera y su masa en kilogramos. (*Sugerencia:* El radio de la Tierra es de 6 371 km y el área superficial de una esfera es $4\pi r^2$, donde r es el radio.)

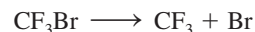
17.22 A partir de la respuesta del problema 17.21, suponga que el nivel de ozono en la estratosfera ya se ha reducido en 6.0% y calcule cuántos kilogramos de ozono tendrían que producirse a diario para restablecer el ozono a su nivel original en 100 años. Si el ozono se forma según el proceso $3O_2(g) \longrightarrow 2O_3(g)$, ¿cuántos kilojoules de energía se necesitarán?

17.23 El freón 11 y el freón 12 se forman por la reacción de tetracloruro de carbono (CCl_4) con fluoruro de hidrógeno. Escriba las ecuaciones de estas reacciones.

17.24 ¿Por qué los CFC no se descomponen por la radiación UV en la troposfera?

17.25 Las entalpías de enlace promedio de los enlaces de C—Cl y C—F son 340 kJ/mol y 485 kJ/mol, respectivamente. Con esta información, explique por qué el enlace C—Cl de una molécula de CFC se rompe sobre todo por la radiación solar de 250 nm.

17.26 Al igual que los CFC, algunos compuestos de bromo, como CF_3Br, también participan en la destrucción del ozono por un mecanismo similar que inicia a partir de un átomo de Br:

$$CF_3Br \longrightarrow CF_3 + Br$$

Dado que la entalpía de enlace promedio de C—Br es 276 kJ/mol, estime la longitud de onda máxima necesaria para romper este enlace. ¿Este compuesto se degradará sólo en la troposfera o también en la estratosfera?

17.27 Dibuje las estructuras de Lewis del nitrato de cloro ($ClONO_2$) y el monóxido de cloro (ClO).

17.28 Dibuje las estructuras de Lewis del HCFC-123 (CF_3CHCl_2) y el CF_3CFH_2.

Volcanes

Preguntas de repaso

17.29 ¿Qué efectos tienen las erupciones volcánicas en el clima?

17.30 Clasifique la reacción entre el H_2S y el SO_2 que conduce a la formación de azufre en la región de una erupción volcánica.

Efecto invernadero

Preguntas de repaso

17.31 ¿Qué es el efecto invernadero? ¿Cuál es el criterio para que un gas se clasifique como gas de invernadero?

17.32 ¿Por qué se pone más énfasis en la función del dióxido de carbono en el efecto invernadero que en la del agua?

17.33 Describa tres actividades humanas que generen dióxido de carbono. Mencione dos de los principales mecanismos para captar dióxido de carbono.

17.34 La deforestación contribuye al efecto invernadero de dos maneras. ¿Cuáles son?

17.35 ¿De qué manera un aumento en la población del mundo incrementaría el efecto invernadero?

17.36 ¿El ozono es un gas de invernadero? Si es así, dibuje tres formas en que pudiera vibrar una molécula de ozono.

17.37 ¿Qué efectos tienen los CFC y sus sustitutos en la temperatura terrestre?

17.38 ¿Por qué los CFC son gases de invernadero más eficaces que el metano y el dióxido de carbono?

Problemas

17.39 La producción anual de sulfuro de zinc (ZnS) es de 4.0×10^4 toneladas. Estime el número de toneladas de SO_2 producidas al calcinar este sulfuro para extraer el zinc metálico.

17.40 El óxido de calcio (CaO) o cal viva se emplea en la manufactura de acero, de cemento y en el control de la contaminación. Se prepara por descomposición térmica del carbonato de calcio:

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

Calcule la cantidad anual de CO_2 (en kilogramos) liberado a la atmósfera si la producción anual de CaO en Estados Unidos es de 1.7×10^{10} kg.

17.41 La capacidad calorífica molar de una molécula diatómica es 29.1 J/K · mol. Suponga que la atmósfera sólo contiene nitrógeno gaseoso y no hay pérdida de calor, y calcule el suministro total de calor (en kilojoules) si la atmósfera se calienta más de 3°C durante los próximos 50 años. Dado que hay 1.8×10^{20} moles de moléculas diatómicas presentes, ¿cuántos kilogramos de hielo (de los polos Norte y Sur) fundirá esta cantidad de calor a 0°C? (El calor molar de fusión del hielo es 6.01 kJ/mol.)

17.42 Como se mencionó en este capítulo, al rociar la estratosfera con hidrocarburos, como etano y propano, se deberían eliminar los átomos de Cl. ¿Qué desventaja tendría este procedimiento si se utilizara en gran escala durante un periodo prolongado?

Lluvia ácida

Preguntas de repaso

17.43 Indique qué gas es el principal responsable del fenómeno de la lluvia ácida.

17.44 Mencione tres efectos perjudiciales de la lluvia ácida.

17.45 Haga un breve análisis de dos procesos industriales que causan la lluvia ácida.

17.46 Analice las distintas estrategias que se siguen para frenar la lluvia ácida.

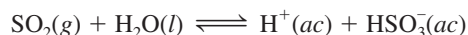
17.47 El agua y el dióxido de azufre son moléculas polares y tienen una geometría muy parecida. ¿Por qué el SO_2 no se considera como un gas principal de invernadero?

17.48 Describa la eliminación de SO_2 con CaO (para formar $CaSO_3$) en función de una reacción ácido-base de Lewis.

Problemas

17.49 Una planta generadora de electricidad quema al año 3.1×10^7 kg de carbón que contiene 2.4% de azufre en masa. Calcule el volumen de SO_2 emitido a TPE.

17.50 La concentración de SO_2 en cierta región de la troposfera es de 0.16 ppm en volumen. El gas se disuelve en el agua de lluvia según la reacción:

$$SO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(ac) + HSO_3^-(ac)$$

Dado que la constante de equilibrio de esta reacción es 1.3×10^{-2}, calcule el pH del agua de lluvia. Suponga que la reacción no afecta la presión parcial de SO_2.

Esmog fotoquímico

Preguntas de repaso

17.51 ¿Qué es el esmog fotoquímico? Enumere los factores que favorecen su producción.

17.52 ¿Cuáles son los contaminantes primarios y secundarios?

17.53 Identifique el gas responsable del color café del esmog fotoquímico.

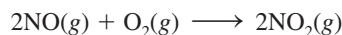
17.54 Los límites permitidos (inocuos) de ozono y monóxido de carbono son de 120 ppb en volumen y 9 ppm en volumen, respectivamente. ¿Por qué el ozono tiene un límite más bajo?

17.55 Sugiera algunas de las estrategias para reducir la formación de esmog fotoquímico.

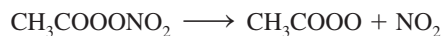
17.56 ¿En qué región de la atmósfera es benéfico el ozono? ¿En qué región es perjudicial?

Problemas

17.57 Suponga que la reacción de formación dióxido de nitrógeno:

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

es una reacción elemental. *a*) Escriba la ley de rapidez de esta reacción. *b*) Una muestra de aire a cierta temperatura está contaminada con 2.0 ppm en volumen de NO. En estas condiciones, ¿es posible simplificar la ley de rapidez? En caso afirmativo, escriba la ley de rapidez simplificada. *c*) Se ha estimado que la vida media de la reacción en las condiciones descritas en el inciso *b*) es 6.4×10^3 min. ¿Cuál sería la vida media si la concentración inicial de NO fuera de 10 ppm?

17.58 La descomposición en fase gaseosa del nitrato de peroxiacetilo (PAN) obedece a una cinética de primer orden:

$$CH_3COOONO_2 \longrightarrow CH_3COOO + NO_2$$

con una constante de rapidez de 4.9×10^{-4} s^{-1}. Calcule la rapidez de descomposición en *M*/s si la concentración de PAN es 0.55 ppm en volumen. Suponga condiciones de TPE.

17.59 Durante un día contaminado en cierta ciudad, la concentración de ozono fue de 0.42 ppm en volumen. Calcule la presión parcial de ozono (en atm) y el número de moléculas de ozono por litro de aire si la temperatura y la presión fueron de 20.0°C y 748 mmHg, respectivamente.

17.60 ¿Cuáles de las condiciones siguientes son más propicias para que se forme el esmog fotoquímico? *a*) Al mediodía de junio en el desierto de Gobi, *b*) a la 1 p.m. en julio en la ciudad de Nueva York, *c*) al mediodía de enero en Boston. Explique su elección.

Contaminación doméstica

Preguntas de repaso

17.61 Enumere los principales contaminantes de los espacios interiores e indique su origen.

17.62 ¿Cuál es la mejor estrategia para disminuir la contaminación doméstica?

17.63 ¿Por qué es peligroso dejar encendido un automóvil en un sitio con mala ventilación, como en una cochera?

17.64 Describa las propiedades que hacen al radón un contaminante doméstico. ¿El radón sería más peligroso si el isótopo ^{222}Rn tuviera una vida media más larga?

Problemas

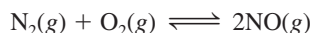
17.65 Una concentración de 8.00×10^2 ppm en volumen de CO se considera mortal para el ser humano. Calcule la masa mínima de CO en gramos que sería mortal en un cuarto cerrado de 17.6 m de largo, 8.80 m de ancho y 2.64 m de altura. Suponga que la temperatura y presión son 20.0°C y 756 mmHg, respectivamente.

17.66 Un volumen de 5.0 litros de aire contaminado a 18.0°C y 747 mmHg se pasa a través de agua de cal [una suspensión acuosa de $Ca(OH)_2$], de tal forma que todo el dióxido de carbono presente se precipita como $CaCO_3$ cuya masa es de 0.026 g. Calcule el porcentaje en volumen de CO_2 en la muestra de aire.

Problemas adicionales

17.67 Describa brevemente los efectos nocivos de las siguientes sustancias: O_3, SO_2, NO_2, CO, $CH_3COOONO_2$ (PAN), Rn.

17.68 La constante de equilibrio (K_P) de la reacción

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$$

es 4.0×10^{-31} a 25°C y 2.6×10^{-6} a 1 100°C, que es la temperatura de un motor de automóvil en marcha. ¿Ésta es una reacción endotérmica o exotérmica?

17.69 Como se mencionó en este capítulo, el monóxido de carbono tiene una afinidad mucho mayor por la hemoglobina que el oxígeno. *a*) Escriba la expresión de la constante de equilibrio (K_c) del siguiente proceso:

$$CO(g) + HbO_2(ac) \rightleftharpoons O_2(g) + HbCO(ac)$$

donde HbO_2 y HbCO representan a la hemoglobina oxigenada y la carboxihemoglobina, respectivamente. *b*) La composición de una bocanada de aire inhalada por una persona que fuma un cigarro es 1.9×10^{-6} mol/L de CO y 8.6×10^{-3} mol/L de O_2. Calcule la proporción entre [HbCO] y [HbO_2], dado que K_c es 212 a 37°C.

17.70 En lugar de rastrear el dióxido de carbono, sugiera otro gas que podrían estudiar los científicos para fundamentar el hecho de que la concentración de CO_2 va en aumento constante en la atmósfera.

17.71 En 1991 se descubrió que el óxido nitroso (N_2O) es un producto en la síntesis del nailon. Este compuesto se libera en la atmósfera y contribuye tanto a la destrucción del ozono de la estratosfera como al efecto invernadero. *a*) Escriba las ecuaciones que representen las reacciones entre el N_2O y los átomos de oxígeno en la estratosfera para producir óxido nítrico (NO), el cual se oxida por el ozono para formar dióxido de nitrógeno. *b*) ¿El N_2O es un gas de invernadero más eficaz que el dióxido de carbono? Explique su respuesta. *c*) Uno de los intermediarios en la manufactura del nailon es el ácido adípico [$HOOC(CH_2)_4COOH$]. Cada año se consumen alrededor de 2.2×10^9 kg de este ácido. Se calcula que por cada mol de ácido adípico producido se genera 1 mol de N_2O. ¿Cuál es el número máximo de moles de O_3 que se pueden destruir al año como resultado de este proceso?

17.72 Un vaso de agua que tiene un pH inicial de 7.0 se expone al aire seco a nivel del mar a 20°C. Calcule el pH del agua cuando se alcanza el equilibrio entre el CO_2 atmosférico y el CO_2 disuelto en el agua, dado que la constante de la ley de Henry del CO_2 a 20°C es 0.032 mol/L · atm. (*Sugerencia:* Suponga que no se pierde agua por evaporación y utilice la tabla 17.1 para calcular la presión parcial de CO_2. El pH calculado deberá estar muy cercano al pH del agua de lluvia.)

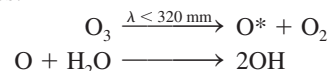
17.73 Un sótano de 14 m por 10 m por 3.0 m tiene un elevado contenido de radón. El día que el sótano se selló para que no hubiera intercambio de aire con los alrededores, la presión parcial de ^{222}Rn fue 1.2×10^{-6} mmHg. Calcule el número de isótopos de ^{222}Rn ($t_{\frac{1}{2}}$ = 3.8 d) al principio y 31 días después. Suponga condiciones de TPE.

17.74 El ozono de la troposfera se forma mediante los siguientes pasos:

$$NO_2 \longrightarrow NO + O \quad (1)$$
$$O + O_2 \longrightarrow O_3 \quad (2)$$

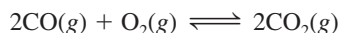
El primer paso se inicia con la absorción de luz visible (el NO_2 es un gas café). Calcule la longitud de onda mayor necesaria para el paso (1) a 25°C [*Sugerencia:* Primero calcule ΔH y por tanto ΔE para la reacción (1). Después, determine la longitud de onda para la descomposición del NO_2 a partir de ΔE.]

17.75 Aunque el radical hidroxilo (OH) se encuentra sólo en cantidades mínimas en la troposfera, su acción es determinante en la composición química de la misma, porque es un agente oxidante fuerte y puede reaccionar con muchos contaminantes y con algunos sustitutos de los CFC (vea la página 779). El radical hidroxilo se forma por las siguientes reacciones:

$$O_3 \xrightarrow{\lambda < 320 \text{ mm}} O^* + O_2$$
$$O + H_2O \longrightarrow 2OH$$

donde O* representa un átomo excitado electrónicamente. *a*) Explique por qué la concentración de OH es muy baja

aun cuando las concentraciones de O_3 y H_2O en la troposfera sean grandes. *b*) ¿Qué propiedad hace que OH sea un agente oxidante fuerte? *c*) La reacción entre OH y NO_2 contribuye a la lluvia ácida. Escriba la ecuación de este proceso. *d*) El radical hidroxilo puede oxidar el SO_2 a H_2SO_4. En el primer paso se forma la especie neutra HSO_3, que después reacciona con O_2 y H_2O para formar H_2SO_4 y el radical hidroperoxilo (HO_2). Escriba las ecuaciones de estos procesos.

17.76 La constante de equilibrio (K_P) de la reacción:

$$2CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2CO_2(g)$$

es 1.4×10^{90} a 25°C. Dada la magnitud de esta constante, ¿por qué no se convierte todo el CO en CO_2 en la troposfera?

17.77 Se encontró a una persona muerta por envenenamiento con monóxido de carbono en una cabina bien aislada. Las investigaciones mostraron que había utilizado un cubo ennegrecido para calentar agua en un quemador de gas butano. El quemador funcionaba adecuadamente y no tenía fugas. Explique, con una ecuación apropiada, la causa de su muerte.

17.78 El nivel de dióxido de carbono en la atmósfera actual se compara a menudo con el de la época preindustrial. Explique por qué los científicos analizan los anillos de los árboles y el aire atrapado en el hielo polar para hacer esta comparación.

17.79 ¿Qué es lo paradójico de la siguiente caricatura?

17.80 Calcule la entalpía de formación estándar (ΔH_f°) del ClO a partir de las siguientes entalpías de enlace: Cl_2: 242.7 kJ/mol; O_2: 498.7 kJ/mol; ClO: 206 kJ/mol.

Problemas especiales

17.81 El bromuro de metilo (CH_3Br, p.e. 3.6°C) se utiliza como fumigante de suelos para el control de insectos y maleza. También es un subproducto marino. La fotodisociación del enlace C—Br produce átomos de Br que pueden reaccionar con el ozono de forma similar al Cl, sólo que con más eficacia. ¿Esperaría que el CH_3Br experimente fotólisis en la troposfera? La entalpía de enlace del enlace C—Br es de cerca de 293 kJ/mol.

17.82 La radiación solar entrante efectiva por unidad de área sobre la Tierra es 342 W/m^2. De esta radiación, 6.7 W/m^2 se absorbe por el CO_2 a 14 993 nm en la atmósfera. ¿Cuántos fotones en esta longitud de onda se absorben por segundo en 1 m^2 por el CO_2? (1 W = 1 J/s).

17.83 Como se explicó en el capítulo, cerca de 50 millones de toneladas de dióxido de azufre se liberan en la atmósfera cada año. *a*) Si 20% de SO_2 se convierte finalmente en H_2SO_4, calcule el número de estatuas de mármol de 1 000 lb (454 kg) que la lluvia ácida resultante puede dañar. Como una estimación, suponga que la lluvia ácida sólo destruye la capa superficial de cada estatua, que constituye 5% de su masa total. *b*) ¿Cuál es otro resultado pernicioso de la lluvia ácida?

17.84 El nitrato de peroxiacetilo (PAN) experimenta descomposición térmica de la siguiente manera:

$$CH_3(CO)OONO_2 \longrightarrow CH_3(CO)OO + NO_2$$

La constante de rapidez es 3.0×10^{-4} s^{-1} a 25°C. En la frontera entre la troposfera y la estratosfera, donde la temperatura es de cerca de −40°C, la constante de velocidad se reduce a 2.6×10^{-7} s^{-1}. *a*) Calcule la energía de activación para la descomposición del PAN. *b*) ¿Cuál es la vida media de la reacción (en minutos) a 25°C?

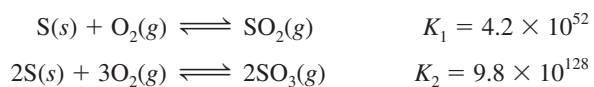
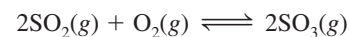
17.85 ¿De qué forma se determinan las temperaturas anteriores a partir de los centros helados obtenidos del Ártico o de la Antártida? (*Sugerencia:* Busque los isótopos estables de hidrógeno y oxígeno. ¿Cómo depende la energía requerida para la vaporización de las masas de moléculas de H_2O que contienen diferentes isótopos? ¿Cómo determinaría la edad de un centro de hielo?)

17.86 El balance entre SO_2 y SO_3 es importante para entender la formación de lluvia ácida en la troposfera. A partir de la siguiente información a 25°C

$$S(s) + O_2(g) \rightleftharpoons SO_2(g) \qquad K_1 = 4.2 \times 10^{52}$$

$$2S(s) + 3O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g) \qquad K_2 = 9.8 \times 10^{128}$$

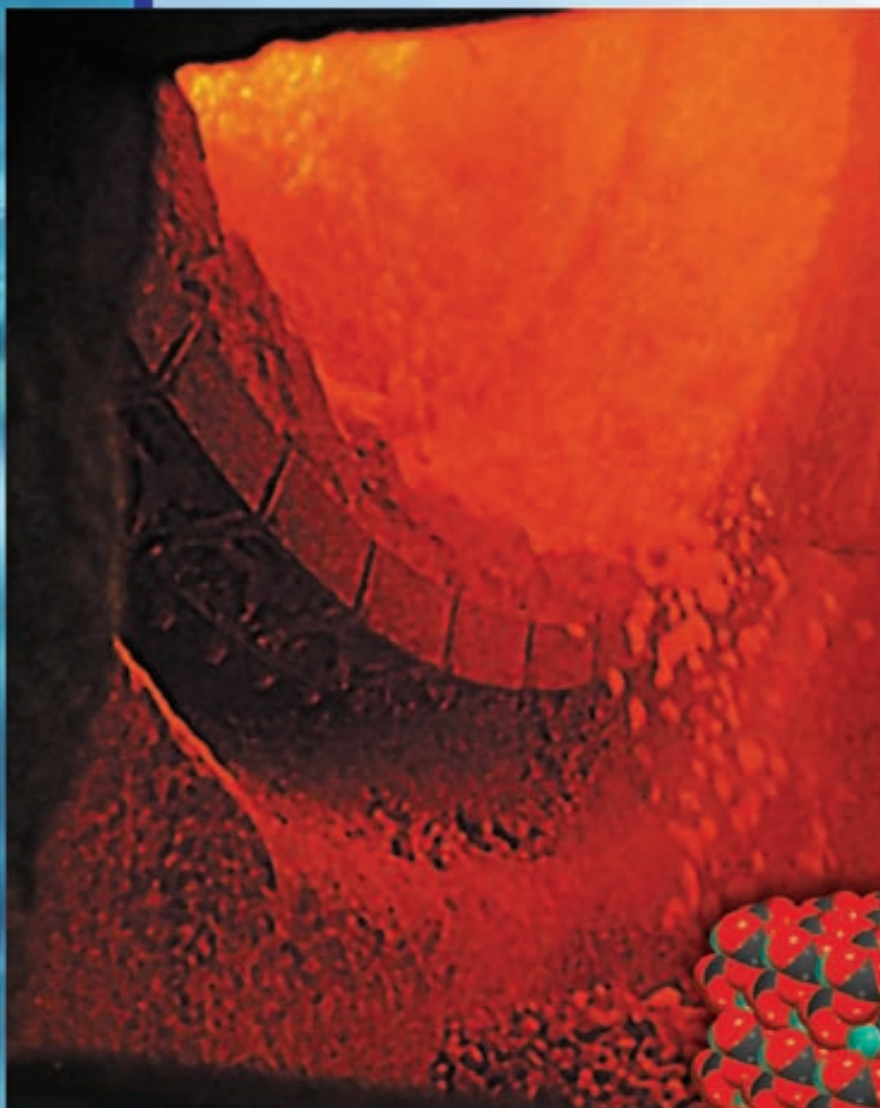
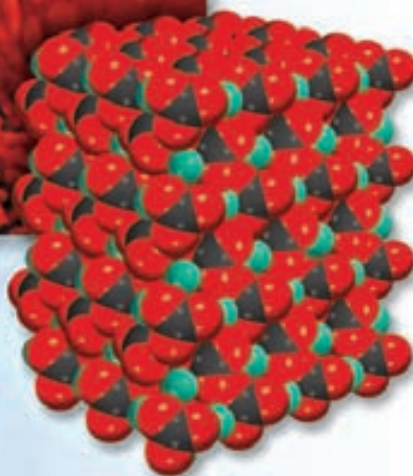
calcule la constante de equilibrio para la reacción

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

17.87 Dibuje las estructuras de Lewis de las especies en cada paso de la transformación de SO_2 a H_2SO_4 analizada en la página 786.

Respuestas a los ejercicios de práctica

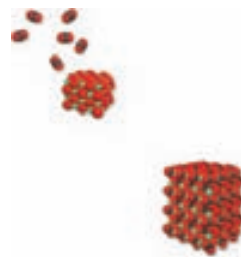
17.1 1.12×10^3 nm. **17.2** H_2O. **17.3** 1.2×10^{-6} mol/L.

Entropía, energía libre y equilibrio

18

Producción de cal viva (CaO) a partir de piedra caliza ($CaCO_3$) en un horno rotatorio. Los modelos muestran estructuras de $CaCO_3$ y CaO y moléculas de dióxido de carbono.

Sumario

Avance del capítulo

- Este capítulo comienza con un análisis de las tres leyes de la termodinámica y la naturaleza de los procesos espontáneos. (18.1, 18.2)
- En seguida observaremos que la entropía es la función termodinámica que se utiliza para predecir la espontaneidad de una reacción. La entropía está relacionada con la probabilidad, y, a nivel molecular, la entropía de un sistema puede calcularse, en principio, a partir del número de microestados asociados al sistema. Aprenderemos que, en la práctica, la entropía se determina por métodos calorimétricos y que se conocen los valores de la entropía estándar para muchas sustancias. (18.3)
- La segunda ley de la termodinámica afirma que la entropía del universo se incrementa en un proceso espontáneo y permanece inalterable en un proceso en equilibrio. Aprenderemos formas para calcular el cambio en la entropía de un sistema y de sus alrededores, los cuales en conjunto constituyen el cambio en la entropía del universo. También analizaremos la tercera ley de la termodinámica, la cual permite determinar el valor absoluto de la entropía de una sustancia. (18.4)
- Podremos observar que es necesaria una nueva función termodinámica denominada energía libre de Gibbs para estudiar el sistema. El cambio en la energía libre de Gibbs a temperatura y presión constantes se puede utilizar a fin de predecir la espontaneidad y el equilibrio. Para los cambios realizados en condiciones estándar, el cambio en la energía libre de Gibbs se relaciona con la constante de equilibrio de una reacción. (18.5 y 18.6)
- El capítulo concluye con un análisis de la forma en que se aplica la termodinámica a los sistemas vivos. Veremos que el principio de las reacciones acopladas tiene una función crucial en muchos procesos biológicos. (18.7)

La termodinámica es una amplia disciplina científica y de grandes alcances, que tiene relación con la interconversión del calor y otras formas de energía. La termodinámica permite utilizar la información obtenida en los experimentos de un sistema para llegar a conclusiones sobre otros aspectos del mismo sistema, sin tener que hacer más experimentos. Por ejemplo, en el capítulo 6 estudiamos que es posible calcular el calor de reacción a partir de las entalpías estándar de formación de las moléculas de los reactivos y de los productos. En este capítulo se presenta la segunda ley de la termodinámica y la función de energía libre de Gibbs. También se analiza la relación entre la energía libre de Gibbs y el equilibrio químico.

18.1 Las tres leyes de la termodinámica

En el capítulo 6 estudiamos la primera de las tres leyes de la termodinámica, que establece que la energía puede convertirse de una forma en otra, pero no puede crearse ni destruirse. Una medida de estos cambios es la cantidad de calor que un sistema libera o absorbe durante un proceso a presión constante, que los químicos definen como cambio de la entalpía (ΔH).

La segunda ley de la termodinámica explica por qué los procesos químicos se ven favorecidos en una dirección. La tercera ley es una extensión de la segunda y se estudiará brevemente en la sección 18.4.

18.2 Procesos espontáneos

Uno de los principales objetivos al estudiar termodinámica, al menos en lo que respecta a los químicos, es poder predecir si ocurrirá alguna reacción cuando se mezclen los reactivos en condiciones especiales (por ejemplo, a cierta temperatura, presión y concentración). Conocer esto es importante para una persona que se dedica a la síntesis de compuestos en un laboratorio de investigación o a la manufactura de productos químicos a nivel industrial; también resulta útil para entender los complicados procesos biológicos de una célula. Una reacción que *sí* ocurre en determinadas condiciones se llama *reacción espontánea*. Si no aparece en esas condiciones se dice que es no espontánea. Todos los días observamos procesos físicos y químicos espontáneos, entre los que se incluyen muchos de los siguientes ejemplos:

Una reacción espontánea no necesariamente significa una reacción instantánea.

- En una cascada el agua cae, pero nunca sube espontáneamente.
- Un terrón de azúcar se disuelve en forma espontánea en una taza de café, pero el azúcar disuelto nunca reaparece espontáneamente en su forma original.
- El agua se congela de modo espontáneo por debajo de 0°C y el hielo se funde de manera espontánea por arriba de 0°C (a 1 atm).
- El calor fluye de un objeto más caliente a otro más frío, pero el proceso inverso nunca ocurre en forma espontánea.
- La expansión de un gas en un recipiente al vacío es un proceso espontáneo [figura 18.1*a*)]. El proceso inverso, es decir, la aglutinación de todas las moléculas dentro de un recipiente, no es espontáneo [figura 18.1*b*)].
- Un trozo de sodio metálico reacciona de manera violenta con agua para formar hidróxido de sodio e hidrógeno gaseoso. Sin embargo, el hidrógeno gaseoso no reacciona con el hidróxido de sodio para formar agua y sodio.
- El hierro expuesto al agua y al oxígeno forma herrumbre, pero ésta nunca vuelve espontáneamente a convertirse en hierro.

Un proceso espontáneo y uno no espontáneo.

Estos ejemplos muestran que los procesos que ocurren en forma espontánea en una dirección no pueden ocurrir de manera espontánea en la dirección opuesta bajo las mismas condiciones.

Si suponemos que los procesos espontáneos ocurren para disminuir la energía de un sistema, es posible explicar por qué una pelota rueda hacia abajo de una colina y los resortes de un reloj se desenrollan. De manera semejante, un gran número de reacciones exotérmicas son espontáneas. Un ejemplo es la combustión del metano:

Debido a la barrera de energía de activación, es necesario un insumo de energía para poner en marcha esta reacción a una rapidez observable.

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l) \qquad \Delta H° = -890.4 \text{ kJ/mol}$$

Otro ejemplo es la reacción de neutralización ácido-base:

$$H^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H° = -56.2 \text{ kJ/mol}$$

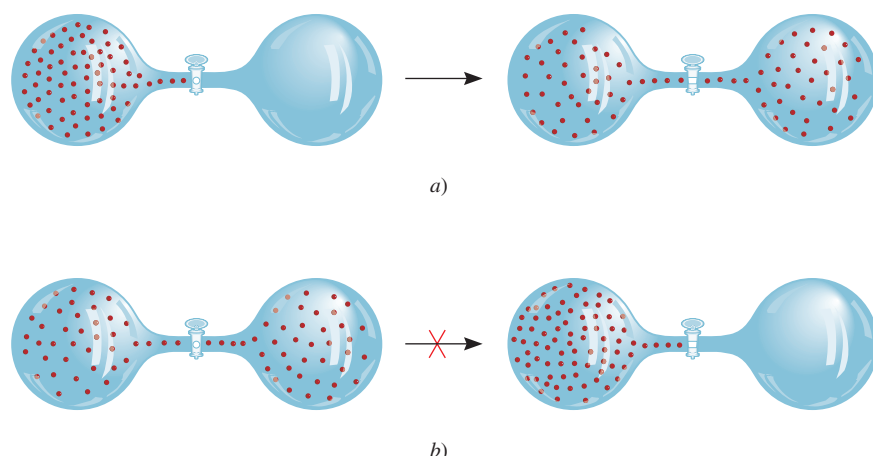



Figura 18.1 *a*) Proceso espontáneo. Después de abrirse la válvula, las moléculas se distribuyen de manera uniforme entre los dos bulbos. *b*) Proceso no espontáneo. Después de abrirse la válvula, las moléculas tienden a acumularse en un bulbo.

Considere, no obstante, una transición de fase sólida a líquida del tipo

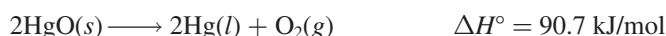
$$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H° = 6.01 \text{ kJ/mol}$$

En este caso falla la suposición de que los procesos espontáneos siempre disminuyen la energía del sistema. Por experiencia, sabemos que el hielo se funde de manera espontánea por arriba de 0°C a pesar de que el proceso es endotérmico. Otro ejemplo que contradice dicha suposición es la disociación del nitrato de amonio en agua:

$$NH_4NO_3(s) \xrightarrow{H_2O} NH_4^+(ac) + NO_3^-(ac) \qquad \Delta H° = 25 \text{ kJ/mol}$$

Este proceso es espontáneo, aunque también es endotérmico. La descomposición del óxido de mercurio(II) es una reacción endotérmica que es no espontánea a temperatura ambiente, pero que se vuelve espontánea cuando se eleva la temperatura:

$$2HgO(s) \longrightarrow 2Hg(l) + O_2(g) \qquad \Delta H° = 90.7 \text{ kJ/mol}$$

Cuando se calienta, el HgO se descompone para producir Hg y O_2.

Al estudiar los ejemplos mencionados y muchos casos más, llegamos a la siguiente conclusión: el carácter exotérmico favorece la espontaneidad de una reacción, pero no la garantiza. Es posible que una reacción endotérmica sea espontánea, así como es posible que una reacción exotérmica no lo sea. En otras palabras, no podemos predecir si una reacción ocurrirá de manera espontánea si se consideran sólo los cambios de energía del sistema. Para hacer este tipo de predicciones necesitamos buscar otra cantidad termodinámica. Esta cantidad es la *entropía*.

18.3 Entropía

Con el fin de predecir la espontaneidad de un proceso es necesario introducir al análisis una nueva cantidad termodinámica llamada entropía. La ***entropía (S)*** suele describirse como *una medida del grado de dispersión de la energía en un sistema entre las diferentes posibilidades en que ese sistema puede contener la energía*. A mayor dispersión, mayor la entropía. La mayoría de los procesos están acompañados por un cambio en la entropía. Una taza de agua caliente tiene cierta cantidad de entropía debido a la dispersión de la energía entre los diferentes estados de energía de las moléculas de agua (por ejemplo, los estados de energía asociados con los movimientos rotacionales, de translación y de vibración de las moléculas de agua). Si se deja sobre una mesa, el agua pierde calor hacia el entorno. Por ende, existe un

incremento general en la entropía debido a la dispersión del calor a través de los numerosos estados de energía que guardan las moléculas del aire.

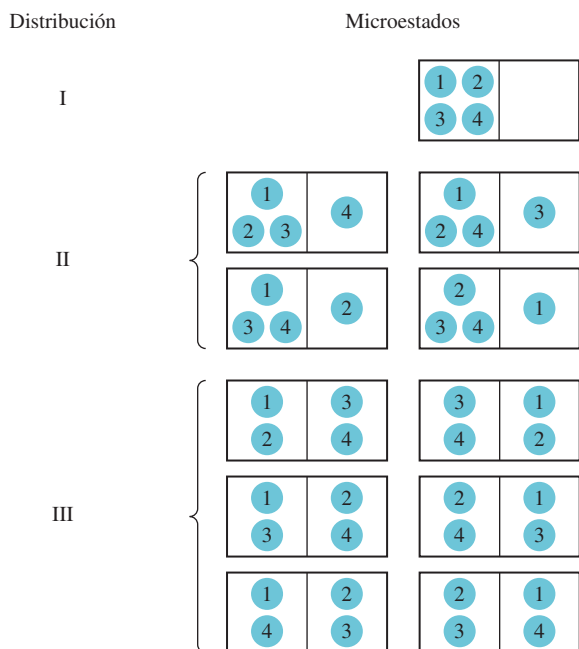
En otro ejemplo, considere la situación mostrada en la figura 18.1. Antes de abrirse la válvula, el sistema posee cierta cantidad de energía. Después de abrirse, las moléculas de gas tienen acceso a la combinación de volúmenes de ambos bulbos. El mayor volumen disponible para el movimiento genera una reducción de las diferencias entre los niveles de energía traslacional de las moléculas. En consecuencia, la entropía del sistema aumenta debido a que la menor diferencia entre los niveles energéticos provoca una mayor dispersión de las moléculas entre ellos.

El análisis mecánico cuántico muestra que el espacio entre los niveles de energía traslacional es inversamente proporcional al volumen del recipiente y la masa de las moléculas.

Microestados y entropía

Antes de presentar la segunda ley de la termodinámica que relaciona el cambio de entropía (incremento) con los procesos espontáneos, es útil dar una definición apropiada de la entropía. Para hacerlo, considérese un sistema simple de cuatro moléculas distribuidas entre dos compartimentos iguales, como muestra la figura 18.2. Hay sólo una forma de distribuir todas las moléculas en el compartimento izquierdo, cuatro formas de tener tres moléculas en el compartimento izquierdo y una en el compartimento derecho, y seis formas de tener dos moléculas en cada uno de los compartimentos. A las once maneras posibles de distribuir las moléculas se les denomina estados microscópicos o microestados y cada conjunto de microestados similares se denomina distribución.[1] Como puede observar, la distribución III es la más probable ya que hay seis microestados o seis maneras de alcanzarla y la distribución I es la menos probable debido a que tiene un microestado y por tanto sólo hay una forma de alcanzarla. Con base en este análisis, concluimos que la probabilidad de que ocurra una distribución en especial (estado) depende del número de maneras (microestados) por medio de los cuales se pueda alcanzar la distribución. A medida que el número de moléculas alcanza la escala macroscópica, es fácil saber que estarán distribuidas de manera uniforme entre los dos compartimentos debido a que esta distribución tiene muchos más microestados que todas las demás distribuciones.

[1] En realidad, aún hay otras formas posibles de distribuir las cuatro moléculas entre los dos compartimentos. Podemos tener las cuatro moléculas en el compartimento derecho (una forma), y tres moléculas en el compartimento derecho y una molécula en el compartimento izquierdo (cuatro formas). No obstante, las distribuciones que se muestran en la figura 18.2 son suficientes para este análisis.

Figura 18.2 Algunas posibles formas de distribuir cuatro moléculas entre dos compartimentos iguales. La distribución I se puede alcanzar sólo de una forma (las cuatro moléculas en el compartimento izquierdo) y tiene un microestado. La distribución II se puede alcanzar de cuatro formas y tiene cuatro microestados. La distribución III se puede alcanzar de seis formas y tiene seis microestados.

En 1868, Boltzmann demostró que la entropía de un sistema está relacionada con el logaritmo natural del número de microestados (W):

$$S = k \ln W \tag{18.1}$$

donde k se denomina la constante de Boltzmann (1.38×10^{-23} J/K). Por tanto, cuanto mayor sea W, mayor es la entropía del sistema. Al igual que la entalpía, la entropía es una función de estado (vea la sección 6.3). Considere un determinado proceso en un sistema. El cambio en la entropía para el proceso, ΔS, es

$$\Delta S = S_f - S_i \tag{18.2}$$

donde S_i y S_f son las entropías del sistema en los estados inicial y final, respectivamente. Con base en la ecuación (18.1) podemos escribir

$$\begin{aligned} S &= k \ln W_f - k \ln W_i \\ &= k \ln \frac{W_f}{W_i} \end{aligned} \tag{18.3}$$

donde W_i y W_f son los números correspondientes de microestados en el estado inicial y final. Así, si $W_f > W_i$, $\Delta S > 0$ y la entropía del sistema aumenta.

En la tumba de Ludwig Boltzmann en Viena se encuentra un grabado de su famosa ecuación. El "log" simboliza "$\log_e$", es decir, el logaritmo natural o ln.

Revisión de conceptos

Con respecto a la nota al pie de la página 804, dibuje las distribuciones faltantes en la figura 18.2.

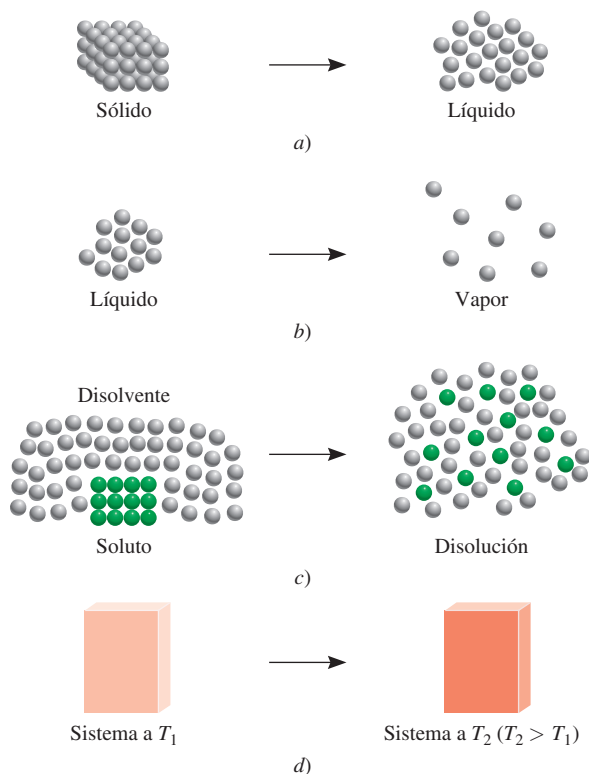
Cambios en la entropía

Antes describimos el incremento en la entropía de un sistema como resultado del incremento en el grado de dispersión de energía. Hay una conexión entre la descripción cualitativa de la entropía en términos de dispersión de la energía y la definición cuantitativa de la entropía en términos de los microestados dados por la ecuación (18.1). Concluimos que

- Un sistema con menos microestados (W menor) entre los cuales se pueda esparcir su energía (poca dispersión) tiene una menor entropía.
- Un sistema con más microestados (W mayor) entre los cuales se pueda esparcir su energía (mayor dispersión) tiene una mayor entropía.

A continuación, estudiaremos varios procesos que provocan un cambio en la entropía de un sistema en términos del número de microestados del sistema.

Considere las situaciones que se muestran en la figura 18.3. En un sólido, los átomos o moléculas están confinados en posiciones fijas y su número de microestados es pequeño. Cuando se funden, estos átomos o moléculas pueden ocupar muchas más posiciones a medida que se apartan de los puntos reticulares. En consecuencia, el número de microestados aumenta debido a que ahora hay muchas más formas en las que las partículas se pueden ordenar. Por tanto, predecimos que esta fase de transición "orden $\longrightarrow$ desorden" resultará en incremento en la entropía a raíz del aumento en el número de microestados. De la misma forma, predecimos que el proceso de vaporización motivará un incremento en la entropía del sistema. No obstante, el incremento será considerablemente mayor que para la fusión, debido a que las moléculas en la fase gaseosa ocupan mucho más espacio y por tanto se presentan considerablemente más microestados que en la fase líquida. El proceso de disolución por lo general ocasiona un incremento en la entropía. Cuando un cristal de azúcar se disuelve en agua, la

Figura 18.3 Procesos que dan lugar a un incremento en la entropía del sistema: *a*) fusión: $S_{líquido} > S_{sólido}$; *b*) vaporización $S_{vapor} > S_{líquido}$; *c*) disolución: $S_{disol} > S_{soluto} + S_{disolvente}$; *d*) calentamiento: $S_{T2} > S_{T1}$.

estructura altamente ordenada del sólido y parte de la estructura ordenada del agua se descomponen. Así, la disolución tiene una cantidad mayor de microestados que el soluto puro y el disolvente puro combinados. Cuando un sólido iónico como NaCl se disuelve en agua, hay dos factores que contribuyen al incremento en la entropía: el proceso de disolución (mezcla de un soluto con un disolvente) y la disociación del compuesto en iones:

$$NaCl(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(ac) + Cl^-(ac)$$

A mayor número de partículas, mayor número de microestados. Sin embargo, debemos considerar la hidratación, que provoca que las moléculas de agua se ordenen más en torno a los iones. Este proceso disminuye la entropía debido a que reduce el número de microestados de las moléculas del disolvente. Para iones pequeños altamente cargados como Al^{3+} y Fe^{3+}, la disminución en la entropía causada por la hidratación puede superar el incremento en la entropía causado por la mezcla y disociación; así, el cambio en la entropía para el proceso global en realidad puede ser negativo. El calentamiento también incrementa la entropía de un sistema. Además del movimiento de traslación (es decir, el movimiento a través del espacio de la molécula entera), las moléculas también pueden ejecutar movimientos rotacionales y vibracionales (figura 18.4). A medida que la temperatura aumenta, las energías asociadas con todos los tipos de movimiento molecular también se incrementan. Este aumento en la energía se distribuye o dispersa entre los niveles de energía cuantizada. Como consecuencia, a mayor

Figura 18.4 *a*) Movimiento vibracional en una molécula de agua. Los átomos están desplazados, como lo muestran las flechas, y después sus direcciones se invierten para completar un ciclo de vibración. *b*) Un movimiento rotacional de una molécula de agua en relación con su eje a través del átomo de oxígeno. La molécula también puede vibrar y girar de otras formas.

temperatura, mayor cantidad de microestados disponibles, por lo que la entropía de un sistema siempre aumenta con el incremento de la temperatura.

Entropía estándar

La ecuación (18.1) proporciona una interpretación molecular de la entropía, de gran utilidad; no obstante, en general ésta no se utiliza para calcular la entropía de un sistema debido a su dificultad para determinar el número de microestados para un sistema macroscópico que contiene muchas moléculas. En vez de ello, la entropía se obtiene mediante métodos calorimétricos. Como veremos más adelante, es posible determinar el valor absoluto de la entropía de una sustancia, llamada entropía absoluta, lo que no se logra con la energía o la entalpía. La *entropía estándar* es la entropía absoluta de una sustancia a 1 atm y 25°C. (Recuerde que el estado estándar se refiere sólo a 1 atm. La razón para especificar 25°C es porque muchos procesos se llevan a cabo a temperatura ambiente.) En la tabla 18.1 se indican los valores de entropía estándar de algunos elementos y compuestos; en el apéndice 3 se proporciona una lista más extensa.[2] Las unidades de la entropía son J/K o J/K · mol para 1 mol de sustancia. En este libro utilizaremos joules en vez de kilojoules debido a que por lo general los valores de entropía son muy pequeños. Tanto las entropías de los elementos como las de los compuestos son positivas (es decir, $S° > 0$). Por lo contrario, la entalpía estándar de formación (ΔH_f°) para los elementos en su forma más estable tiene un valor arbitrariamente establecido de cero, pero para los compuestos puede ser positiva o negativa.

En relación con la tabla 18.1, conviene hacer algunas observaciones. El vapor de agua tiene mayor entropía estándar que el agua líquida. De manera semejante, el vapor de bromo tiene mayor entropía estándar que el bromo líquido, y el vapor de yodo tiene una entropía estándar mayor que el yodo sólido. Para sustancias diferentes que se encuentran en la misma fase, la complejidad molecular determina cuál tendrá mayores valores de entropía. Por ejemplo, tanto el diamante como el grafito son sólidos, pero el diamante tiene una estructura más ordenada y en consecuencia una cantidad menor de microestados (vea la figura 11.28). Por tanto, el diamante tiene un valor de entropía estándar menor que el grafito. Considere los gases naturales metano y etano. El etano tiene una estructura más compleja, y por tanto más formas de ejecutar movimientos moleculares, lo cual también incrementa sus microestados. Así, el etano tiene una entropía estándar mayor que la del metano. Tanto el neón como el helio son gases monoatómicos, los cuales no pueden ejecutar movimientos rotacionales o vibracionales, pero el neón tiene un valor de entropía estándar mayor que el helio porque su masa molar es mayor. Los átomos más pesados tienen niveles de energía más cercanos, de manera que entre los niveles se presenta una distribución mayor de la energía de los átomos. Como consecuencia hay más microestados asociados con estos átomos.

TABLA 18.1

Valores de entropía estándar (S°) para algunas sustancias a 25°C

Sustancia	S° (J/K · mol)
$H_2O(l)$	69.9
$H_2O(g)$	188.7
$Br_2(l)$	152.3
$Br_2(g)$	245.3
$I_2(s)$	116.7
$I_2(g)$	260.6
C (diamante)	2.4
C (grafito)	5.69
CH_4 (metano)	186.2
C_2H_6 (etano)	229.5
He(g)	126.1
Ne(g)	146.2

El movimiento giratorio de un átomo en torno a su propio eje no constituye un movimiento rotacional, debido a que no desplaza la posición del núcleo.

EJEMPLO 18.1

Prediga si el cambio de entropía es mayor o menor que cero para cada uno de los siguientes procesos: *a*) congelamiento del etanol, *b*) evaporación de bromo líquido en un recipiente a temperatura ambiente, *c*) disolución de glucosa en agua, *d*) enfriamiento de nitrógeno gaseoso de 80 a 20°C.

(*continúa*)

El bromo es un líquido humeante a temperatura ambiente.

[2] Debido a que la entropía de un ion individual no se puede estudiar experimentalmente, los químicos asignan de manera arbitraria un valor entrópico de cero al ion hidrógeno en disolución. Con base en esta escala, se puede determinar la entropía del ion cloruro (a partir de mediciones en HCl), lo que a su vez permite determinar la entropía del ion sodio (para mediciones en NaCl), y así sucesivamente. En el apéndice 3 observará que algunos iones tienen valores entrópicos positivos, mientras que otros tienen valores negativos. Los signos se determinan en función de la hidratación relativa con respecto al ion hidrógeno. Si un ion tiene un mayor grado de hidratación que el ion hidrógeno, entonces la entropía del ion tiene un valor negativo. Lo opuesto se observa para iones con entropías positivas.

Estrategia Para determinar el cambio de entropía en cada caso, examinamos si el número de microestados del sistema disminuye o aumenta. El signo ΔS será positivo si hay incremento en el número de microestados, y negativo, si el número de microestados disminuye.

Solución *a*) En el congelamiento, las moléculas de etanol conservan una posición rígida. Esta fase de transición reduce el número de microestados y por tanto la entropía disminuye; es decir, $\Delta S < 0$.

b) Al evaporarse el bromo, su número de microestados aumenta, ya que las moléculas de Br_2 pueden ocupar muchas más posiciones en el espacio casi vacío. Por tanto, $\Delta S > 0$.

c) La glucosa es un no electrólito. El proceso de disolución motiva una dispersión mayor de la materia debido a la mezcla de las moléculas de glucosa y agua; por tanto, se espera que $\Delta S > 0$.

d) El proceso de enfriamiento disminuye muchos movimientos moleculares. Esto ocasiona un decremento en los microestados, y como consecuencia, $\Delta S < 0$.

Problema similar: 18.5.

Ejercicio de práctica ¿Cómo cambia la entropía de un sistema para cada uno de los siguientes procesos?: *a*) condensación de vapor de agua, *b*) formación de cristales de sacarosa a partir de una disolución sobresaturada, *c*) calentamiento de hidrógeno gaseoso desde 60 hasta 80°C, *d*) sublimación del hielo seco.

18.4 Segunda ley de la termodinámica

Tan sólo hablar de la entropía incrementa su valor en el universo.

La conexión entre la entropía y la espontaneidad de una reacción queda expresada en la ***segunda ley de la termodinámica***: *la entropía del universo aumenta en un proceso espontáneo y se mantiene constante en un proceso que se encuentra en equilibrio*. Debido a que el universo está constituido por el sistema y su entorno, el cambio de entropía del universo (ΔS_{univ}) en cualquier proceso es la *suma* de los cambios de entropía del sistema (ΔS_{sist}) y de sus alrededores (ΔS_{alred}). Matemáticamente, la segunda ley de la termodinámica se puede expresar como sigue:

Para un proceso espontáneo: $$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{alred} > 0 \quad (18.4)$$

Para un proceso en equilibrio: $$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{alred} = 0 \quad (18.5)$$

Para un proceso espontáneo, la segunda ley establece que ΔS_{univ} debe ser mayor que cero, pero no impone restricciones a los valores de ΔS_{sist} o ΔS_{alred}. Entonces, es posible que ΔS_{sist} o ΔS_{alred} sean negativos, siempre y cuando la suma de estas dos cantidades sea mayor que cero. Para un proceso en equilibrio, ΔS_{univ} es cero. En este caso ΔS_{sist} y ΔS_{alred} deben ser iguales en magnitud, pero de signo contrario. ¿Qué ocurre si para algún proceso se encuentra que ΔS_{univ} es negativo? Esto significa que el proceso es no espontáneo en la dirección descrita. El proceso es espontáneo en la dirección *opuesta*.

Cambios de entropía en el sistema

Para calcular ΔS_{univ} necesitamos conocer tanto ΔS_{sist} como ΔS_{alred}. Aquí analizaremos primero ΔS_{sist}. Suponga que el sistema está representado a partir de la siguiente reacción:

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

Como en el caso de la entalpía de una reacción [vea la ecuación (6.18)], la ***entropía estándar de una reacción*** $\Delta S^\circ_{reacción}$ está dada por *la diferencia en entropías estándar entre productos y reactivos*:

$$\Delta S^\circ_{reacción} = [cS^\circ(C) + dS^\circ(D)] - [aS^\circ(A) + bS^\circ(B)] \quad (18.6)$$

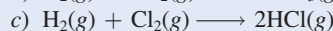
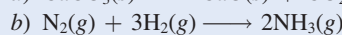
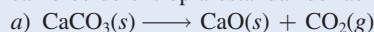
o, en general, utilizando Σ para representar la sumatoria y m y n para los coeficientes estequiométricos de la reacción,

$$\Delta S^\circ_{reacción} = \Sigma nS^\circ(\text{productos}) - \Sigma mS^\circ(\text{reactivos}) \quad (18.7)$$

Se han medido los valores de la entropía estándar de numerosos compuestos en J/K · mol. Para calcular $\Delta S^\circ_{reacción}$ (que es ΔS_{sist}) se buscan los valores en el apéndice 3 y se procede de acuerdo con el ejemplo 18.2.

EJEMPLO 18.2

A partir de los valores de entropía absoluta que se encuentran en el apéndice 3, calcule los cambios de entropía estándar de las siguientes reacciones a 25°C.

a) $CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$
b) $N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$
c) $H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g)$

Estrategia Para calcular la entropía estándar de una reacción se buscan las entropías estándar de los reactivos y productos en el apéndice 3 y se aplica la ecuación (18.7). Al igual que el cálculo de la entalpía de la reacción [vea la ecuación (6.18)], los coeficientes estequiométricos no tienen unidades, así que $\Delta S^\circ_{reacción}$ se expresa en unidades de J/K · mol.

Solución

a) $\Delta S^\circ_{reacción} = [S^\circ(CaO) + S^\circ(CO_2)] - [S^\circ)CaCO_3)]$

$= [(39.8 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) + (213.6 \text{ J/K} \cdot \text{mol})] - (92.9 \text{ J/K} \cdot \text{mol})$

$= 160.5 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$

Así, cuando 1 mol de $CaCO_3$ se descompone para formar 1 mol de CaO y 1 mol de CO_2 gaseoso, hay un incremento de entropía igual a 160.5 J/K · mol.

b) $\Delta S^\circ_{reacción} = [2S^\circ(NH_3) - [S^\circ(N_2) + 3S^\circ(H_2)]$

$= (2)(193 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) - [(192 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) + (3)(131 \text{ J/K} \cdot \text{mol})]$

$= -199 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$

Este resultado indica que cuando 1 mol de nitrógeno gaseoso reacciona con 3 moles de hidrógeno gaseoso para formar 2 moles de amoniaco gaseoso, hay una disminución de entropía igual a –199 J/K · mol.

c) $\Delta S^\circ_{reacción} = [2S^\circ(HCl)] - [S^\circ(H_2) + S^\circ(Cl_2)]$

$= (2)(187 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) - [(131 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) + (223 \text{ J/K} \cdot \text{mol})]$

$= 20 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$

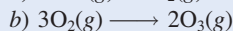
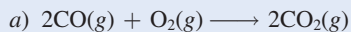
Así, la formación de 2 moles de HCl gaseoso a partir de 1 mol de H_2 gaseoso y 1 mol de Cl_2 gaseoso ocasiona un pequeño incremento de entropía igual a 20 J/K · mol.

Comentario Todos los valores de $\Delta S^\circ_{reacción}$ se aplican al sistema.

Problemas similares: 18.11 y 18.12.

(*continúa*)

Ejercicio de práctica Calcule el cambio de entropía estándar para las siguientes reacciones a 25°C:

a) $2CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g)$
b) $3O_2(g) \longrightarrow 2O_3(g)$
c) $2NaHCO_3(s) \longrightarrow Na_2CO_3(s) + H_2O(l) + CO_2(g)$

Los resultados del ejemplo 18.2 son congruentes con los resultados observados en muchas otras reacciones. Todo esto lleva a establecer las siguientes reglas generales:

Por simplicidad, se omite el subíndice reacción.

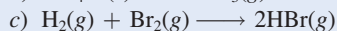
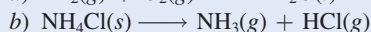
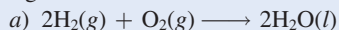
- Si una reacción produce más moléculas de gas que las que consume [ejemplo 18.2*a*)], $\Delta S°$ es positivo.
- Si el número total de moléculas de gas disminuye [ejemplo 18.2*b*)], $\Delta S°$ es negativo.
- Si no hay cambio neto en el número total de moléculas del gas [ejemplo 18.2*c*)], entonces $\Delta S°$ puede ser positivo o negativo, pero su valor numérico será relativamente pequeño.

Estas conclusiones tienen sentido, ya que los gases siempre tienen mayor entropía que los líquidos y que los sólidos. Para reacciones que sólo implican líquidos y sólidos, la predicción del signo de $\Delta S°$ es más difícil; pero en muchos casos, un aumento en el número total de moléculas o de iones del sistema va acompañado de un incremento de entropía.

En el ejemplo 18.3 queda claro que, si se conoce la naturaleza de los reactivos y productos, es posible predecir los cambios de entropía.

EJEMPLO 18.3

Prediga si el cambio de entropía del sistema es positivo o negativo para cada una de las siguientes reacciones.

a) $2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l)$
b) $NH_4Cl(s) \longrightarrow NH_3(g) + HCl(g)$
c) $H_2(g) + Br_2(g) \longrightarrow 2HBr(g)$

Estrategia Se nos pide que estimemos, no que calculemos, el signo del cambio de entropía en las reacciones. Los factores que provocan un incremento en la entropía son: 1) una transición de una fase condensada a la fase gaseosa y 2) una reacción que produce más moléculas de producto que moléculas de reactivo en la misma fase. También es importante comparar la complejidad relativa de las moléculas de productos y de reactivos. En general, cuanto más compleja sea la estructura molecular, mayor será la entropía del compuesto.

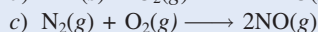
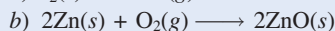
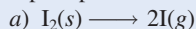
Solución *a*) Las tres moléculas de reactivos se combinan para formar dos moléculas de producto. Aunque el H_2O sea una molécula más compleja que H_2 y O_2, el hecho de que se presente una disminución neta de una molécula y que los gases se conviertan en líquido, asegura que el número de microestados disminuirá y por ende $\Delta S°$ es negativo.

b) Un sólido se convierte en dos productos gaseosos. Por tanto, $\Delta S°$ es positivo.

c) El mismo número de moléculas está implicado tanto en los reactivos como en el producto. Además. Todas las moléculas son diatómicas y, en consecuencia, de complejidad similar. Como resultado, no podemos predecir el signo de $\Delta S°$, pero sabemos que el cambio debe ser muy pequeño en magnitud.

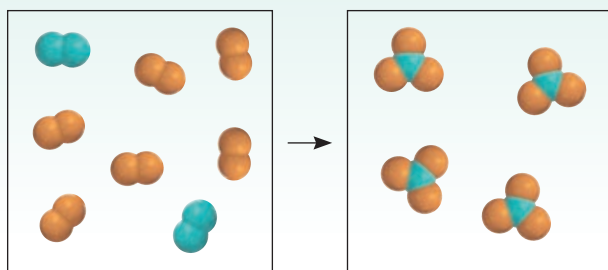
Problemas similares: 18.13 y 18.14.

Ejercicio de práctica Analice cualitativamente el signo del cambio de entropía que se espera para cada uno de los siguientes procesos:

a) $I_2(s) \longrightarrow 2I(g)$
b) $2Zn(s) + O_2(g) \longrightarrow 2ZnO(s)$
c) $N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO(g)$

Revisión de conceptos

Considere la reacción de fase gaseosa de A_2 (azul) y B_2 (naranja) para formar AB_3.

a) Escriba la ecuación balanceada de la reacción.

b) ¿Cuál es el signo de ΔS para la reacción?

Cambios de entropía en los alrededores

A continuación veremos cómo se calcula ΔS_{alred}. Cuando se lleva a cabo un proceso exotérmico en el sistema, el calor transferido a los alrededores aumenta el movimiento de las moléculas de los alrededores. Como consecuencia, hay un incremento en la cantidad de microestados y aumenta la entropía de los alrededores. En el caso contrario, un proceso endotérmico sobre el sistema absorbe calor de los alrededores, y por tanto reduce la entropía de éstos, porque disminuyen los movimientos moleculares (figura 18.5). Para los procesos a presión constante, el cambio de calor es igual al cambio de entalpía del sistema, ΔH_{sist}. Por ello, el cambio de entropía de los alrededores, ΔS_{alred}, es proporcional a ΔH_{sist}:

$$\Delta S_{\text{alred}} \propto -\Delta H_{\text{sist}}$$

En este caso se utiliza el signo menos porque si el proceso es exotérmico, ΔH_{sist} es negativo y ΔS_{alred} es una cantidad positiva, lo que indica un incremento en la entropía. Por otra parte, para un proceso endotérmico, ΔH_{sist} es positivo y el signo negativo indica que la entropía de los alrededores disminuye.

El cambio de entropía para determinada cantidad de calor absorbido también depende de la temperatura. Si la temperatura de los alrededores es alta, las moléculas tendrán bastante

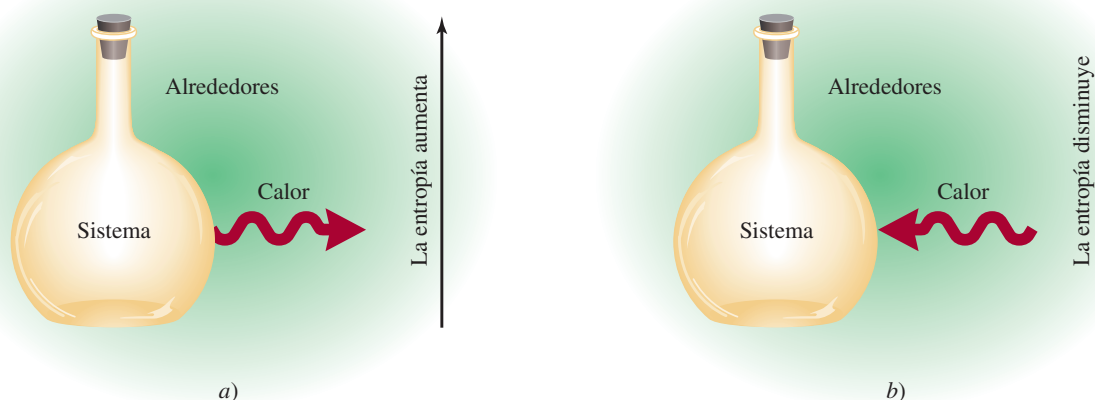



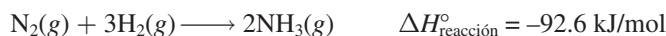
Figura 18.5 *a*) Un proceso exotérmico transfiere calor del sistema a los alrededores y produce un incremento en la entropía de los alrededores. *b*) Un proceso endotérmico absorbe calor de los alrededores y por tanto disminuye la entropía de los alrededores.

energía. Por tanto, la absorción de calor debida a un proceso exotérmico en el sistema tendrá relativamente poco impacto en los movimientos moleculares, y el consiguiente incremento en la entropía será pequeño. Sin embargo, si la temperatura de los alrededores es baja, la adición de la misma cantidad de calor producirá un incremento más notable en los movimientos moleculares, y por lo mismo mayor incremento en la entropía. Una analogía sería la siguiente: una persona que tose en un restaurante lleno no llamará la atención de mucha gente, pero si esa persona tose en una biblioteca, definitivamente sí lo hará. A partir de la relación inversa entre ΔS_{alred} y la temperatura T (en kelvins) —es decir, cuanto mayor sea la temperatura menor será ΔS_{alred}, y viceversa— volvemos a escribir la relación anterior como

Esta ecuación, que puede derivarse de las leyes de la termodinámica, supone que tanto el sistema como los alrededores están a la temperatura *T*.

$$\Delta S_{\text{alred}} = \frac{-\Delta H_{\text{sist}}}{T} \tag{18.8}$$

Ahora aplicamos el procedimiento para el cálculo de ΔS_{sist} y ΔS_{alred} a la síntesis del amoniaco y se observa si la reacción es espontánea a 25°C:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g) \qquad \Delta H^\circ_{\text{reacción}} = -92.6 \text{ kJ/mol}$$

A partir del ejemplo 18.2*b*) tenemos que $\Delta S_{\text{sist}} = -199$ J/K · mol, y al sustituir ΔH_{sist} (–92.6 kJ/mol) en la ecuación (18.8), obtenemos

$$S_{\text{alred}} = \frac{-(-92.6 \times 1000) \text{ J/mol}}{298 \text{ K}} = 311 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

El cambio en la entropía del universo es

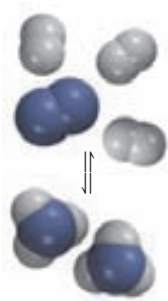
$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{univ}} &= \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{alred}} \\ &= -199 \text{ J/K} \cdot \text{mol} + 311 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \\ &= 112 \text{ J/K} \cdot \text{mol}\end{aligned}$$

Debido a que ΔS_{univ} es positiva, predecimos que la reacción es espontánea a 25°C. Es importante recordar que el hecho de que una reacción sea espontánea no significa que ocurrirá a una rapidez observable. La síntesis del amoniaco es, de hecho, muy lenta a temperatura ambiente. La termodinámica indica si una reacción ocurrirá de manera espontánea en ciertas condiciones, pero no indica qué tan rápido se llevará a cabo. Las rapideces de reacción son el objeto de estudio de la cinética química (vea el capítulo 13).

Tercera ley de la termodinámica y entropía absoluta

Por último, conviene hacer una breve mención de la *tercera ley de la termodinámica*, que está relacionada con la determinación de los valores de la entropía. Hasta ahora hemos relacionado la entropía con los microestados: cuanto mayor sea el número de microestados en un sistema, mayor será la entropía del mismo. Considere una sustancia cristalina perfecta en el cero absoluto (0 K). En estas condiciones, los movimientos moleculares son mínimos y el número de microestados (W) es uno (sólo hay una forma de distribuir los átomos o moléculas para formar un cristal perfecto). Con base en la ecuación (18.1), escribimos

$$\begin{aligned}S &= k \ln W \\ &= k \ln 1 = 0\end{aligned}$$

De acuerdo con la ***tercera ley de la termodinámica***, *la entropía de una sustancia cristalina perfecta es cero a la temperatura del cero absoluto*. A medida que la temperatura aumenta, la libertad de movimiento se incrementa y, con él, el número de microestados. Así, la entropía de

cualquier sustancia a temperatura superior a 0 K es mayor que cero. Observe también que si el cristal es impuro o tiene defectos, su entropía es mayor que cero incluso a 0 K debido a que no está perfectamente ordenado, y el número de microestados tendría que ser mayor que uno.

El punto importante acerca de la tercera ley de la termodinámica es que permite determinar la entropía *absoluta* de las sustancias. A partir del conocimiento de que la entropía de una sustancia cristalina pura es cero en el cero absoluto, es posible medir el incremento de entropía de una sustancia cuando se calienta de 0 K hasta, por ejemplo, 298 K. El cambio de entropía, ΔS, está dado por

$$\begin{aligned}\Delta S &= S_f - S_i \\ &= S_f\end{aligned}$$

debido a que S_i es cero. Entonces, la entropía de la sustancia a 298 K está dada por ΔS o S_f, que se denomina entropía absoluta porque éste es el valor *verdadero* y no un valor derivado utilizando alguna referencia arbitraria como en el caso de la entalpía estándar de formación. Así, todos los valores de entropía mencionados hasta ahora y los que se halllan en el apéndice 3 son entropías absolutas. Debido a que las mediciones se realizan a 1 atm, por lo regular las entropías absolutas se presentan como entropías estándar. En contraste, no podemos obtener la energía o la entalpía absoluta de una sustancia porque el cero de energía o entalpía está indefinido. En la figura 18.6 se muestra el cambio (aumento) en la entropía de una sustancia en función de la temperatura. En el cero absoluto tiene un valor de entropía de cero (suponiendo que se trata de una sustancia cristalina perfecta). Conforme se calienta, su entropía aumenta en forma gradual como consecuencia del mayor movimiento molecular. En el punto de fusión, es posible medir el apreciable incremento en la entropía conforme se da paso al estado líquido. El calentamiento posterior incrementa la entropía del líquido porque otra vez aumenta el movimiento molecular. Cuando se alcanza el punto de ebullición hay un gran incremento en la entropía como resultado de la transición de líquido a vapor. Después de esta temperatura, la entropía del gas continúa elevándose al aumentar la temperatura.

El incremento en la entropía se puede calcular a partir del cambio en la temperatura y la capacidad calorífica de la sustancia, más cualquier cambio de fase.

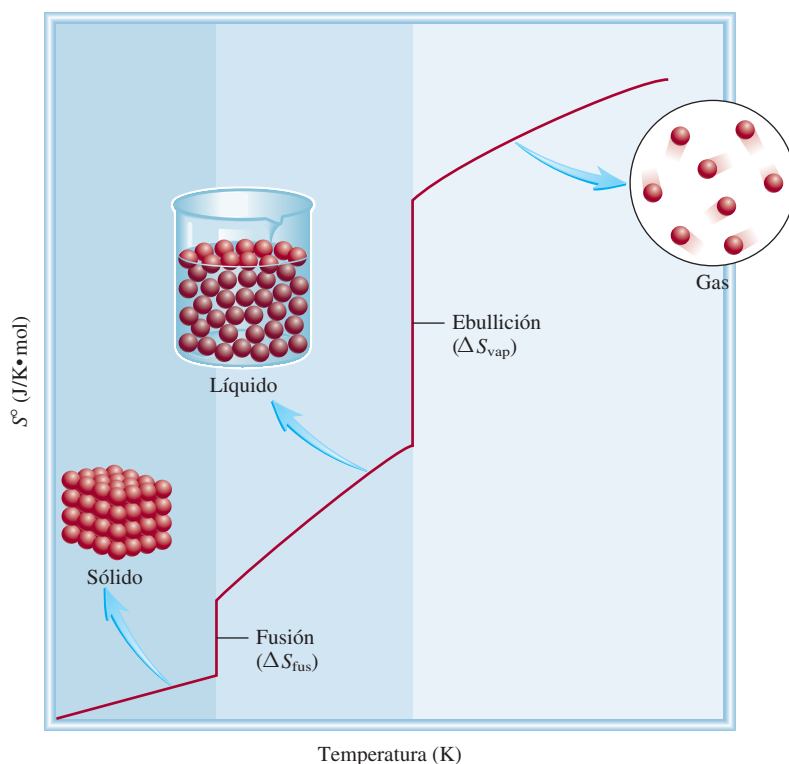



Figura 18.6 Incremento en la entropía de una sustancia a medida que la temperatura se eleva a partir del cero absoluto.

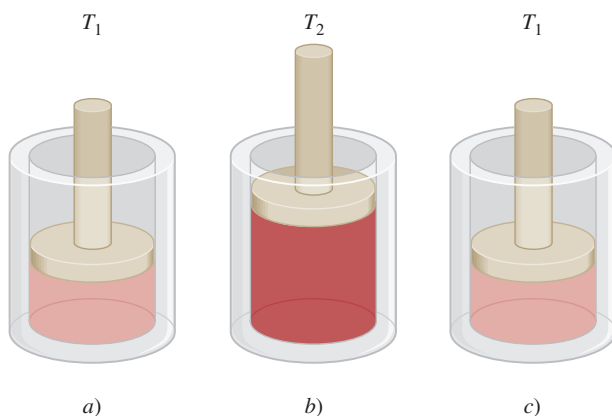
QUÍMICA *en acción*

La eficiencia de las máquinas térmicas

Un motor es una máquina que convierte la energía en trabajo; una *máquina térmica* es aquella que convierte la *energía térmica* en trabajo. Las máquinas térmicas desempeñan una función esencial en nuestra sociedad tecnológica; la forma de éstas varía desde motores para automóviles hasta las gigantescas turbinas de vapor que accionan generadores para producir electricidad. Sin importar el tipo de máquina térmica, su nivel de eficiencia es de gran importancia; es decir, con base en una cantidad determinada de suministro de calor, ¿cuánto trabajo útil se puede obtener de esa máquina? La segunda ley de la termodinámica ayuda a responder esta interrogante.

La figura muestra una forma simple de una máquina térmica. Inicialmente, un cilindro ajustado con un pistón de peso insignificante se encuentra a una temperatura T_1. Luego, el cilindro se calienta a una temperatura más alta, T_2. El gas en el cilindro se expande y empuja hacia arriba el pistón. Por último, se hace descender la temperatura del cilindro a T_1 y el aparato regresa a su estado original. El trabajo mecánico se lleva a cabo gracias al movimiento ascendente y descendente del pistón y la repetición de este ciclo.

Una característica única de las máquinas térmicas es que una parte del calor se debe emitir hacia los alrededores cuando ejecutan el trabajo. Con el pistón en la posición elevada, el motor no podrá seguir trabajando hasta que la temperatura del cilindro descienda hasta T_1. El proceso de enfriamiento elimina parte de la energía térmica que de otra forma podría convertirse en trabajo, y como consecuencia limita la eficiencia de las máquinas térmicas.

La figura de la página 815 muestra los procesos de transferencia de calor en una máquina térmica. En un inicio, cierta cantidad de calor fluye desde el depósito de calor (a temperatura T_h) hacia el interior de la máquina. A medida que ésta trabaja, se cede una parte

Máquina térmica simple. *a*) La máquina inicialmente está en T_1. *b*) Cuando se calienta a T_2, el pistón es empujado hacia arriba debido a la expansión del gas. *c*) Cuando su temperatura baja hasta T_1, el pistón regresa a su posición original.

18.5 Energía libre de Gibbs

La segunda ley de la termodinámica indica que una reacción espontánea hace que la entropía del universo se incremente; es decir, $\Delta S_{univ} > 0$. Para determinar el signo de ΔS_{univ} cuando ocurre una reacción, es necesario calcular tanto ΔS_{sist} como ΔS_{alred}. Sin embargo, por lo general sólo nos interesa lo que ocurre en un sistema en particular. Por esta razón es deseable tener otra función termodinámica que ayude a determinar si una reacción ocurrirá espontáneamente si sólo se considera al sistema mismo.

A partir de la ecuación (18.4) sabemos que para un proceso espontáneo, se tiene

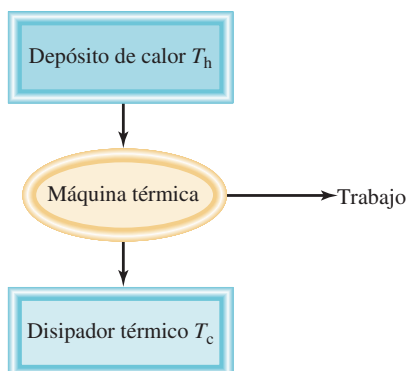
$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{alred} > 0$$

Al sustituir $-\Delta H_{sist}/T$ por ΔS_{alred} escribimos

$$S_{univ} = S_{sist} - \frac{H_{sist}}{T} > 0$$

Al multiplicar ambos lados de la ecuación por T se obtiene

$$T\Delta S_{univ} = -\Delta H_{sist} + T\Delta S_{sist} > 0$$

Ahora disponemos de un criterio para una reacción espontánea que se expresa sólo en términos de las propiedades del sistema (ΔH_{sist} y ΔS_{sist}) y ya no necesitamos considerar los alre-

Transferencias de calor durante el funcionamiento de una máquina térmica.

del calor a los alrededores, o al disipador térmico (a temperatura T_c). Por definición, la eficiencia de una máquina térmica es:

$$\text{eficiencia} = \frac{\text{trabajo útil producido}}{\text{suministro de energía}} \times 100\%$$

El análisis basado en la segunda ley muestra que la eficiencia también se puede expresar como

$$\text{eficiencia} = 1 - \frac{T_c}{T_h} \times 100\%$$

$$= \frac{T_h - T_c}{T_h} \times 100\%$$

Por consiguiente, la eficiencia de una máquina térmica está dada por la diferencia de temperatura entre el depósito de calor y el disipador térmico (ambos en kelvins), dividida entre la temperatura del depósito de calor. En la práctica se toma ($T_h - T_c$) tan grande como sea posible, pero debido a que T_c no puede ser cero y T_h no puede ser infinito, la eficiencia de la máquina térmica nunca podrá ser de 100%.

En una planta generadora de energía eléctrica, el vapor sobrecalentado a unos 560ºC (833 K) se utiliza para activar una turbina para la generación de electricidad. La temperatura del disipador térmico es alrededor de 38ºC (o 311 K). La eficiencia está dada por

$$\text{eficiencia} = \frac{833\text{ K} - 311\text{ K}}{833\text{ K}} \times 100\%$$

$$= 63\%$$

En la práctica, debido a la fricción, la pérdida de calor y otras complicaciones, la eficiencia máxima de una turbina de vapor es cercana a 40%. Por tanto, por cada tonelada de carbón utilizado en una planta generadora de energía, una fracción de 0.40 ton genera electricidad, en tanto que el resto termina calentando los alrededores.

dedores. Para simplificar, cambiamos la ecuación anterior multiplicándola por –1 y el signo > se reemplaza por <:

$$-T\Delta S_{univ} = \Delta H_{sist} - T\Delta S_{univ} < 0$$

El cambio en el signo de desigualdad cuando se multiplica la ecuación por –1 es resultado de que $1 > 0$ y $-1 < 0$.

Esta ecuación establece que para un proceso que se lleva a cabo a presión constante y temperatura T, si los cambios en la entalpía y en la entropía del sistema son tales que $\Delta H_{sist} - T\Delta S_{sist}$ es menor que cero, el proceso debe ser espontáneo.

A fin de determinar la espontaneidad de una reacción de una manera más directa, se utiliza otra función termodinámica denominada ***energía libre de Gibbs***[3] ***(G)***, o simplemente ***energía libre***:

$$G = H - TS \tag{18.9}$$

Todas las cantidades de la ecuación (18.9) son propiedades del sistema, y T es su temperatura. Note que G tiene unidades de energía (tanto H como TS tienen unidades de energía). Igual que H y S, G es una función de estado.

Estampilla conmemorativa de 2005 en honor a Gibbs.

[3] Josiah Willard Gibbs (1839-1903). Físico estadounidense. Uno de los fundadores de la termodinámica. Gibbs fue un individuo modesto y reservado que pasó casi toda su vida profesional en la Universidad de Yale. Como publicó la mayoría de sus estudios en revistas poco conocidas, Gibbs nunca obtuvo el reconocimiento del que gozó su contemporáneo y admirador, James Maxwell. Incluso en la actualidad, muy poca gente fuera del campo de la química y la física tiene noción de quién fue Gibbs.

El cambio de energía libre (ΔG) de un sistema para un proceso a *temperatura constante* es

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (18.10)$$

La palabra "libre" en el término "energía libre" no significa sin costo.

Entonces, la energía libre es *la energía disponible para realizar trabajo*. Así, si en una reacción particular se libera energía útil (es decir, si su ΔG es negativo), este hecho, por sí solo, garantiza que la reacción es espontánea, sin importar lo que ocurra en el resto del universo.

Observe que lo que se ha hecho es sólo organizar la expresión para el cambio de entropía del universo e igualar el cambio de energía libre del sistema (ΔG) con $-T\Delta S_{univ}$, por lo que la atención se centra en los cambios en el sistema. Ahora es posible resumir las condiciones para la espontaneidad y el equilibrio a temperatura y presión constantes en términos de ΔG como sigue:

$\Delta G < 0$ La reacción es espontánea en la dirección en la que se ha escrito la ecuación química.
$\Delta G > 0$ La reacción es no espontánea. La reacción es espontánea en la dirección opuesta.
$\Delta G = 0$ El sistema está en equilibrio. No hay un cambio neto.

TABLA 18.2
Convenciones para estados estándar

Estado de la materia	Estado estándar
Gas	Presión de 1 atm
Líquido	Líquido puro
Sólido	Sólido puro
Elementos*	$\Delta G_f^\circ = 0$
Disolución	Concentración 1 molar

* La forma alotrópica más estable a 25°C y 1 atm.

Cambios de energía libre estándar

La ***energía libre estándar de reacción*** **($\Delta G^\circ_{reacción}$)** es *el cambio de energía libre en una reacción cuando se lleva a cabo en condiciones estándar, cuando los reactivos en su estado estándar se convierten en productos en su estado estándar*. En la tabla 18.2 se resumen las convenciones utilizadas por los químicos para definir los estados estándar de las sustancias puras y de las disoluciones. Para calcular $\Delta G^\circ_{reacción}$, comenzamos con la siguiente ecuación

$$a\text{A} + b\text{B} \longrightarrow c\text{C} + d\text{D}$$

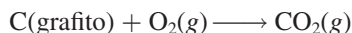
El cambio de energía libre estándar para esta reacción está dado por

$$\Delta G^\circ_{reacción} = [c\Delta G_f^\circ(\text{C}) + d\Delta G_f^\circ(\text{D})] - [a\Delta G_f^\circ(\text{A}) + b\Delta G_f^\circ(\text{B})] \quad (18.11)$$

o, en general,

$$\Delta G^\circ_{reacción} = \Sigma n\Delta G_f^\circ(\text{productos}) - \Sigma m\Delta G_f^\circ(\text{reactivos}) \quad (18.12)$$

donde m y n son los coeficientes estequiométricos. El término $\boldsymbol{\Delta G_f^\circ}$ es la ***energía libre estándar de formación*** de un compuesto, es decir, es *el cambio de energía libre que se presenta cuando se sintetiza 1 mol del compuesto a partir de sus elementos en sus estados estándar*. Para la combustión del grafito:

$$\text{C(grafito)} + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$$

el cambio de energía libre estándar [a partir de la ecuación (18.12)] es

$$\Delta G^\circ_{reacción} = \Delta G_f^\circ(CO_2) - [\Delta G_f^\circ(\text{C, grafito}) + \Delta G_f^\circ(O_2)]$$

Como en el caso de la entalpía estándar de formación (página 252), definimos como cero la energía libre estándar de formación de cualquier elemento, en su forma alotrópica estable, a 1 atm y 25°C. Así,

$$\Delta G_f^\circ(\text{C, grafito}) = 0 \quad \text{y} \quad \Delta G_f^\circ(O_2) = 0$$

Por tanto, en este caso el cambio de energía libre estándar para la reacción es igual numéricamente a la energía libre estándar de formación del CO_2:

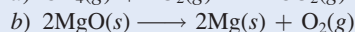
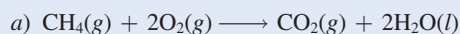
$$\Delta G^\circ_{\text{reacción}} = \Delta G^\circ_f(CO_2)$$

El apéndice 3 enumera los valores de ΔG°_f para varios compuestos.

En el ejemplo 18.4 se muestran cálculos de los cambios de energía libre estándar.

EJEMPLO 18.4

Calcule los cambios de energía libre estándar para las siguientes reacciones a 25°C.

a) $CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$
b) $2MgO(s) \longrightarrow 2Mg(s) + O_2(g)$

Estrategia Para calcular el cambio de la energía libre estándar, buscamos las energías libres estándar de formación de los reactivos y productos que se encuentran en el apéndice 3 y hacemos uso de la ecuación (18.12). Observe que ninguno de los coeficientes estequiométricos tienen unidades, de manera que $\Delta G^\circ_{\text{reacción}}$ está expresado en unidades de kJ/mol, y ΔG°_f para O_2 es cero porque es el elemento alotrópicamente estable a 1 atm y 25°C.

Solución *a*) De acuerdo con la ecuación (18.12), escribimos

$$\Delta G^\circ_{\text{reacción}} = [\Delta G^\circ_f(CO_2) + 2\Delta G^\circ_f(H_2O)] - [\Delta G^\circ_f(CH_4) + 2\Delta G^\circ_f(O_2)]$$

Al sustituir los valores apropiados del apéndice 3:

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ_{\text{reacción}} &= [-394.4 \text{ kJ/mol}) + (2)(-237.2 \text{ kJ/mol})] - [(-50.8 \text{ kJ/mol}) + (2)(0 \text{ kJ/mol})] \\ &= -818.0 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

b) La ecuación es

$$\Delta G^\circ_{\text{reacción}} = [2\Delta G^\circ_f(Mg) + \Delta G^\circ_f(O_2)] - [2\Delta G^\circ_f(MgO)]$$

A partir de los datos del apéndice 3 escribimos:

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ_{\text{reacción}} &= [(2)(0 \text{ kJ/mol}) + (0 \text{ kJ/mol})] - [(2)(-596.6 \text{ kJ/mol})] \\ &= 1\,139 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Problemas similares: 18.17 y 18.18.

Ejercicio de práctica Calcule los cambios de energía libre estándar para las siguientes reacciones a 25°C:

a) $H_2(g) + Be_2(l) \longrightarrow 2HBr(g)$
b) $2C_2H_6(g) + 7O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 6H_2O(l)$

Aplicaciones de la ecuación (18.10)

De acuerdo con la ecuación (18.10), para predecir el signo de ΔG necesitamos determinar tanto ΔH como ΔS. Un valor negativo de ΔH (una reacción exotérmica) y un valor positivo de ΔS (una reacción que produce un aumento en los microestados del sistema) tienden a hacer negativo el valor de ΔG, aunque la temperatura también tiene influencia en la *dirección* de una reacción espontánea. Las cuatro posibilidades para esta relación son:

- Si tanto ΔH como ΔS son positivos, entonces ΔG será negativo sólo cuando el término $T\Delta S$ sea mayor en magnitud que ΔH. Esta condición se cumple cuando T es grande.
- Si ΔH es positivo y ΔS es negativo, entonces ΔG siempre será positivo, independientemente de la temperatura.

TABLA 18.3 Factores que afectan el signo de ΔG en la relación $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

ΔH	ΔS	ΔG	Ejemplo
+	+	La reacción se da espontáneamente a altas temperaturas. A bajas temperaturas, la reacción es espontánea en dirección inversa.	$2HgO(s) \longrightarrow 2Hg(l) + O_2(g)$
+	−	ΔG siempre es positivo. La reacción es espontánea en dirección inversa a todas las temperaturas.	$3O_2(g) \longrightarrow 2O_3(g)$
−	+	ΔG siempre es negativo. La reacción se da espontáneamente a todas las temperaturas.	$2H_2O_2(ac) \longrightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$
−	−	La reacción procede espontáneamente a bajas temperaturas. A altas temperaturas, la reacción inversa se vuelve espontánea.	$NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$

- Si ΔH es negativo y ΔS es positivo, entonces ΔG siempre será negativo, sin importar la temperatura.
- Si ΔH es negativo y ΔS es negativo, entonces ΔG será negativo sólo cuando $T\Delta S$ sea más pequeño en magnitud que ΔH. Esta condición se cumple cuando T es pequeña.

Las temperaturas que hacen que ΔG sea negativo en el primero y el último casos dependen de los valores específicos de ΔH y de ΔS del sistema. En la tabla 18.3 se resumen los efectos de las posibilidades recién descritas.

Revisión de conceptos

a) ¿En qué circunstancias una reacción endotérmica se desarrolla espontáneamente?
b) Explique por qué en muchas reacciones en las cuales tanto las especies reactivas como el producto están en la fase de disolución, ΔH suele dar una buena idea acerca de la espontaneidad de una reacción a 298 K.

Antes de aplicar el cambio en la energía libre para predecir la espontaneidad de una reacción, es conveniente distinguir entre ΔG y $\Delta G°$. Suponga que llevamos a cabo una reacción en disolución con todos los reactivos en sus estados estándar (es decir, todos a una concentración de 1 *M*). Tan pronto como comienza la reacción, la condición de estado estándar no existe más para los reactivos o productos debido a que sus concentraciones son diferentes de 1 *M*. En condiciones de estado no estándar debemos utilizar el signo ΔG en vez del $\Delta G°$ para predecir la dirección de la reacción. El signo de $\Delta G°$, por otro lado, nos dice si los productos o los reactivos están favorecidos cuando el sistema en reacción alcanza el equilibrio. Así, un valor negativo de $\Delta G°$ indica que la reacción favorece la formación del producto, en tanto que un valor positivo de $\Delta G°$ indica que habrá más reactivos que productos en equilibrio.

En la sección 18.6 veremos una ecuación que relaciona $\Delta G°$ con la constante de equilibrio *K*.

Ahora consideraremos dos aplicaciones específicas de la ecuación (18.10).

La temperatura y las reacciones químicas

El óxido de calcio (CaO), también llamado cal viva, es una sustancia inorgánica muy importante que se utiliza en la fabricación del acero, en la producción de calcio metálico, en la industria del papel, en el tratamiento de agua y en el control de la contaminación. Se le prepara a partir de la descomposición de la piedra caliza ($CaCO_3$) en un horno a alta temperatura (vea la página 800):

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

El principio de Le Châtelier predice que la reacción hacia la derecha endotérmica se verá favorecida por el calentamiento.

La reacción es reversible y el CaO se combina fácilmente con el CO_2 para formar $CaCO_3$. La presión del CO_2 en equilibrio con el $CaCO_3$ y el CaO aumenta con la temperatura. En la prepa-

ración industrial de la cal viva, el sistema nunca se mantiene en equilibrio; en realidad el CO_2 se elimina del horno en forma constante para desplazar el equilibrio de izquierda a derecha, lo que favorece la formación de óxido de calcio.

La información importante para el químico práctico es la temperatura a la que se descompone el $CaCO_3$ de manera apreciable (es decir, la temperatura a la cual la reacción se hace espontánea). Se puede hacer un cálculo confiable de esta temperatura como se muestra a continuación. Con los datos del apéndice 3, primero calculamos $\Delta H°$ y $\Delta S°$ para la reacción a 25°C. Para la determinación de $\Delta H°$ utilizamos la ecuación (6.18):

$$\begin{aligned}\Delta H° &= [\Delta H_f°(\text{CaO}) + \Delta H_f°(\text{CO}_2)] - [\Delta H_f°(\text{CaCO}_3)]\\ &= [(-635.6\text{ kJ/mol}) + (-393.5\text{ kJ/mol})] - (-1\,206.9\text{ kJ/mol})\\ &= 177.8\text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

A continuación utilizamos la ecuación (18.6), para encontrar $\Delta S°$:

$$\begin{aligned}\Delta S° &= [S°(\text{CaO}) + S°(\text{CO}_2)] - S°(\text{CaCO}_3)\\ &= [(39.8\text{ J/K}\cdot\text{mol}) + (213.6\text{ J/K}\cdot\text{mol})] - (92.9\text{ J/K}\cdot\text{mol})\\ &= 160.5\text{ J/K}\cdot\text{mol}\end{aligned}$$

De la ecuación (18.10),

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$$

obtenemos

$$\begin{aligned}G° &= 178.8\text{ kJ/mol} - (298\text{ K})(160.5\text{ J/K}\cdot\text{mol})\ \frac{1\text{ kJ}}{1000\text{ J}}\\ &= 130.0\text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Debido a que $\Delta G°$ es una cantidad positiva grande, concluimos que la reacción no favorece la formación de producto a 25°C (o 298 K). Efectivamente, la presión de CO_2 es tan baja a temperatura ambiente que no se puede medir. Para hacer negativo $\Delta G°$, primero tenemos que encontrar la temperatura para la cual $\Delta G°$ es igual a cero, es decir,

$$0 = H° - T\ S°$$

o

$$\begin{aligned}T &= \frac{H°}{S°}\\ &= \frac{(177.8\text{ kJ/mol})(1000\text{ J/1 kJ})}{160.5\text{ J/K}\cdot\text{mol}}\\ &= 1108\text{ K u }835°\text{C}\end{aligned}$$

A temperaturas mayores de 835°C, $\Delta G°$ se vuelve negativo, lo que indica que la reacción ahora favorece la formación de CaO y CO_2. Por ejemplo, a 840°C o 1 113 K,

$$\begin{aligned}G° &= H° - T\ S°\\ &= 177.8\text{ kJ/mol} - (1113\text{ K})(160.5\text{ J/K}\cdot\text{mol})\ \frac{1\text{ kJ}}{1000\text{ J}}\\ &= -0.8\text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Es necesario hacer énfasis en dos puntos respecto del cálculo anterior. Primero, utilizamos los valores de $\Delta H°$ y de $\Delta S°$ a 25°C para calcular los cambios que tienen lugar a temperaturas mucho mayores. Debido a que tanto $\Delta H°$ como $\Delta S°$ cambian con la temperatura, esta aproximación no da un valor exacto de $\Delta G°$; empero, se trata de un cálculo con una estimación bastante buena. Segundo, no debemos cometer el error de pensar que nada pasa por debajo de los 835°C y que a 835°C el $CaCO_3$ de repente comienza a descomponerse. Por el contrario,

La constante de equilibrio de esta reacción es $K_p = P_{CO_2}$.

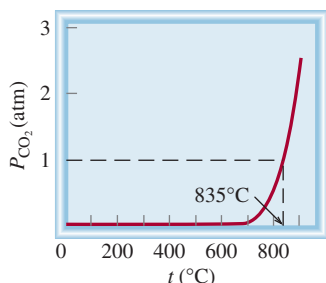



Figura 18.7 Presión de equilibrio de CO_2 a partir de la descomposición de $CaCO_3$ en función de la temperatura. Esta curva se calcula al suponer que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ de la reacción no cambian con la temperatura.

el hecho de que $\Delta G°$ sea positivo a temperaturas por debajo de 835°C no significa que no se produzca CO_2; lo que indica es que la presión del CO_2 gaseoso formado a esa temperatura será menor a 1 atm (el valor de su estado estándar; vea la tabla 18.2). Como se indica en la figura 18.7, la presión del CO_2 aumenta al principio en forma muy lenta con la temperatura y se hace más fácilmente cuantificable arriba de los 700°C. La importancia de los 835°C es que es la temperatura a la que la presión de equilibrio del CO_2 alcanza el valor de 1 atm. Por arriba de 835°C, la presión de equilibrio del CO_2 sobrepasa el valor de 1 atm.

Transiciones de fase

A la temperatura en que ocurre una transición de fase (el punto de fusión o el punto de ebullición) el sistema está en equilibrio ($\Delta G = 0$), por lo que la ecuación (18.10) queda

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$
$$0 = \Delta H - T\Delta S$$

o

$$S = \frac{H}{T}$$

Consideremos primero el equilibrio hielo-agua. Para la transición hielo → agua, ΔH es el calor molar de fusión (vea la tabla 11.8) y T es el punto de fusión. Por tanto, el cambio de entropía es

$$S_{\text{hielo}\longrightarrow\text{agua}} = \frac{6\,010 \text{ J/mol}}{273 \text{ K}}$$
$$= 22.0 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

La fusión del hielo es un proceso endotérmico (ΔH es positivo), y el de la congelación del agua es exotérmico (ΔH es negativo).

Así, cuando 1 mol de hielo se funde a 0°C, hay un aumento de entropía de 22.0 J/K · mol. Este aumento de entropía es congruente con el aumento de microestados del sólido al líquido. En el caso contrario, para la transición agua → hielo, la disminución de entropía está dada por

$$S_{\text{agua}\longrightarrow\text{hielo}} = \frac{-6\,010 \text{ J/mol}}{273 \text{ K}}$$
$$= -22.0 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

Por lo general, en el laboratorio se realizan cambios unidireccionales, es decir, ya sea de hielo a agua o de agua a hielo. Con la ecuación $\Delta S = \Delta H/T$ es posible calcular el cambio de entropía en cada uno de los dos casos, siempre que la temperatura permanezca en 0°C. Para la transición agua → vapor se aplica el mismo procedimiento. En este caso ΔH es el calor de vaporización y T es el punto de ebullición del agua. En el ejemplo 18.5 se analizan las transiciones de fase para el benceno.

Benceno líquido y sólido en equilibrio a 5.5°C.

EJEMPLO 18.5

Los calores molares de fusión y vaporización del benceno son 10.9 kJ/mol y 31.0 kJ/mol, respectivamente. Calcule los cambios de entropía para las transiciones sólido → líquido y líquido → vapor para el benceno. A 1 atm de presión, el benceno funde a 5.5°C y hierve a 80.1°C.

Estrategia En el punto de fusión, el benceno sólido y el benceno líquido están en equilibrio. Por tanto, $\Delta G = 0$. De la ecuación (18.10) tenemos $\Delta G = 0 = \Delta H - T\Delta S$ o $\Delta S = \Delta H/T$. Para calcular el cambio de entropía para la transición benceno sólido → benceno líquido, escribimos $\Delta S_{fus} = \Delta H_{fus}/T_f$. Aquí ΔH_{fus} es positivo para un proceso endotérmico, de manera que ΔS_{fus} también es positivo, lo esperado para una transición de sólido a líquido. El mismo procedimiento se aplica para la transición del benceno líquido → vapor de benceno. ¿Qué unidad de temperatura se debe utilizar?

(*continúa*)

Solución El cambio de entropía para fundir 1 mol de benceno a 5.5°C es

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{fus}} &= \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_{\text{f}}} \\ &= \frac{(10.9 \text{ kJ/mol})(1000 \text{ J/1 kJ})}{(5.5 + 273) \text{ K}} \\ &= 39.1 \text{ J/K} \cdot \text{mol}\end{aligned}$$

De manera similar, el cambio de entropía para hervir 1 mol de benceno a 80.1°C es

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{vap}} &= \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{bp}}} \\ &= \frac{(31.0 \text{ kJ/mol})(1000 \text{ J/1 kJ})}{(80.1 + 273) \text{ K}} \\ &= 87.8 \text{ J/K} \cdot \text{mol}\end{aligned}$$

Verificación Como la vaporización crea más microestados que el proceso de fusión $\Delta S_{\text{vap}} > \Delta S_{\text{fus}}$.

Problema similar: 18.60.

Ejercicio de práctica Los calores molares de fusión y de vaporización del argón son 1.3 kJ/mol y 6.3 kJ/mol; los puntos de fusión y de ebullición del argón son –190°C y –186°C, respectivamente. Calcule los cambios de entropía para la fusión y la vaporización.

Revisión de conceptos

Considere la sublimación del yodo (I_2) a 45°C en un matraz cerrado como el mostrado aquí. Si la entalpía de sublimación es de 62.4 kJ/mol, ¿cuál es el ΔS para sublimación?

18.6 Energía libre y equilibrio químico

Como se mencionó antes, durante el curso de una reacción química no todos los reactivos y productos estarán en sus estados estándar. En esta condición, la relación entre ΔG y $\Delta G°$, la cual puede derivarse de la termodinámica, es

$$\Delta G = \Delta G° + RT \ln Q \tag{18.13}$$

Observe que las unidades de ΔG y $\Delta G°$ son kJ/mol, donde la unidad "por mol" cancela la que está en R.

donde R es la constante de los gases (8.314 J/K · mol), T es la temperatura absoluta de la reacción y Q es el cociente de reacción (vea la página 632). Observamos que ΔG depende de dos cantidades: $\Delta G°$ y $RT \ln Q$. Para una reacción dada a la temperatura T, el valor de $\Delta G°$ es

fijo, pero el de $RT \ln Q$ no lo es porque Q varía de acuerdo con la composición de la mezcla de reacción. Consideraremos dos casos especiales:

Caso 1: Un valor negativo grande de $\Delta G°$ tenderá a convertir a ΔG también en negativo. Por tanto, la reacción neta procederá de izquierda a derecha hasta que se haya formado una cantidad significativa de producto. Hasta este momento, el término $RT \ln Q$ será lo suficientemente positivo para coincidir en magnitud con el término negativo $\Delta G°$.

Caso 2: Si $\Delta G°$ tiene un valor grande positivo, tenderá a convertir a ΔG en positivo. Por ende, la reacción neta procederá de derecha a izquierda hasta que se haya formado una cantidad significativa de reactivo. En ese punto, el término $RT \ln Q$ será lo suficientemente negativo para coincidir en magnitud con el término positivo $\Delta G°$.

Tarde o temprano, una reacción reversible alcanzará el equilibrio.

Por definición, en el equilibrio $\Delta G = 0$ y $Q = K$, donde K es la constante de equilibrio. Entonces

$$0 = \Delta G° + RT$$

o

$$\Delta G° = -RT \ln K \tag{18.14}$$

En esta ecuación se utiliza K_P para los gases y K_c para las reacciones en disolución. Observe que cuanto mayor sea K, $\Delta G°$ será más negativo. Para los químicos, la ecuación (18.14) es una de las más importantes de la termodinámica porque permite calcular la constante de equilibrio de una reacción si conocemos el cambio de energía libre estándar, y viceversa.

Resulta significativo el hecho de que la ecuación (18.14) relaciona la constante de equilibrio con el cambio de energía libre *estándar* $\Delta G°$ y no con el cambio de energía libre *real* ΔG. La energía libre real del sistema cambia según avanza la reacción y se vuelve cero en el equilibrio. Por otra parte, $\Delta G°$ es constante para una reacción en particular a una temperatura dada. En la figura 18.8 se muestran los gráficos de energía libre de un sistema de reacción contra el grado de avance para dos tipos de reacciones. Como podrá observar, si $\Delta G° < 0$, en el equilibrio hay mayor cantidad de productos que de reactivos. Por lo contrario, si $\Delta G° > 0$, en el equilibrio habrá mayor cantidad de reactivos que de productos. En la tabla 18.4 se resumen las tres relaciones posibles que hay entre $\Delta G°$ y K, como lo predice la ecuación (18.14). Recuerde esta importante distinción: es el signo de ΔG y no el de $\Delta G°$ el que determina la dirección de

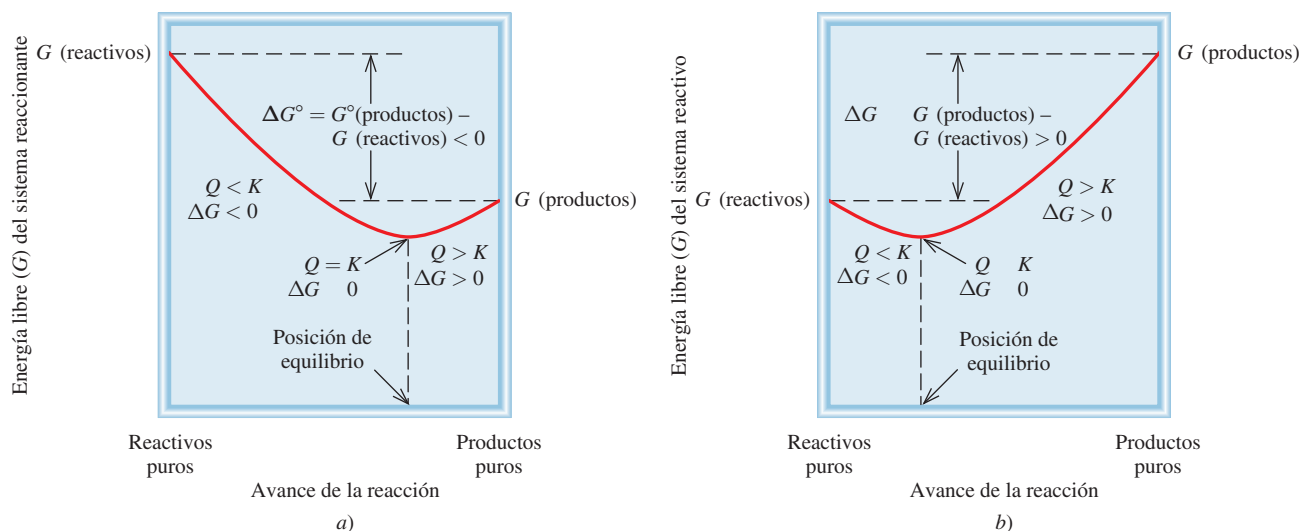



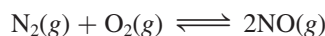
Figura 18.8 *a)* $\Delta G° < 0$. En el equilibrio hay una conversión significativa de reactivos a productos. *b)* $\Delta G° > 0$. En el equilibrio, los reactivos están favorecidos sobre los productos. En ambos casos, la reacción neta hacia el equilibrio es de izquierda a derecha (reactivos a productos) si $Q < K$ y de derecha a izquierda (productos a reactivos) si $Q > K$. En equilibrio $Q = K$.

TABLA 18.4 Relación entre $\Delta G°$ y K como lo predice la ecuación $\Delta G° = -RT \ln K$

K	$\ln K$	$\Delta G°$	Comentarios
> 1	Positivo	Negativo	Los productos son favorecidos sobre los reactivos en el equilibrio.
$= 1$	0	0	Los productos y reactivos son igualmente favorecidos en el equilibrio.
< 1	Negativo	Positivo	Los reactivos están favorecidos sobre los productos en el equilibrio.

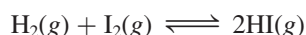
la espontaneidad de una reacción. El signo de $\Delta G°$ sólo se refiere a las cantidades relativas de productos y reactivos cuando se alcanza el equilibrio, no la dirección de la reacción neta.

Para reacciones con constantes de equilibrio muy grandes o muy pequeñas, por lo general es muy difícil, cuando no imposible, conocer los valores de K midiendo las concentraciones de todas las especies reactivas. Considere, por ejemplo, la formación del óxido nítrico a partir de nitrógeno molecular y de oxígeno molecular:

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$$

A 25°C, la constante de equilibrio K_P es

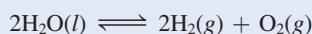
$$K_P = \frac{P_{NO}^2}{P_{N_2}P_{O_2}} = 4.0 \times 10^{-31}$$

El valor tan pequeño de K_P significa que la concentración de NO en el equilibrio será demasiado baja. En ese caso, es mejor obtener la constante de equilibrio a partir de $\Delta G°$. (Como hemos visto, $\Delta G°$ puede calcularse a partir de los valores de $\Delta H°$ y de $\Delta S°$.) Por otra parte, la constante de equilibrio para la formación del yoduro de hidrógeno a partir de hidrógeno molecular y de yodo molecular es cercana a la unidad, a temperatura ambiente:

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

Para esta reacción es más fácil medir K_P y después calcular $\Delta G°$, con la ecuación (18.14), que medir $\Delta H°$ y $\Delta S°$ y utilizar la ecuación (18.10).

En los ejemplos 18.6 a 18.8 se muestra el empleo de las ecuaciones (18.13) y (18.14).

EJEMPLO 18.6

Utilizando los datos del apéndice 3, calcule la constante de equilibrio (K_P) para la siguiente reacción, a 25°C:

$$2H_2O(l) \rightleftharpoons 2H_2(g) + O_2(g)$$

Estrategia De acuerdo con la ecuación (18.14), la constante de equilibrio para la reacción está relacionada con el cambio de energía libre estándar, es decir, $\Delta G° = -RT \ln K$. Por tanto, necesitamos calcular primero $\Delta G°$ siguiendo el procedimiento del ejemplo 18.4. Después podremos calcular K_P. ¿Qué unidad de temperatura se debe utilizar?

(*continúa*)

Solución De acuerdo con la ecuación (18.12),

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ_{\text{reacción}} &= [2\Delta G^\circ_f(H_2) + \Delta G^\circ_f(O_2)] - [2\Delta G^\circ_f(H_2O)] \\ &= [(2)(0 \text{ kJ/mol}) + (0 \text{ kJ/mol})] - [(2)(-237.2 \text{ kJ/mol})] \\ &= 474.4 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Mediante la ecuación (18.14) tenemos

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ_{\text{reacción}} &= -RT \ln K_P \\ 474.4 \text{ kJ/mol} \times \frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} &= -(8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K}) \ln K_P \\ \ln K_P &= -191.5 \\ K_P &= e^{-191.5} = 7 \times 10^{-84}\end{aligned}$$

Para calcular K_P teclee en su calculadora –191.5 y después presione la tecla etiquetada "e" o "ln inverso) x".

Comentario Esta constante de equilibrio tan pequeña es congruente con el hecho de que el agua no se descompone espontáneamente para formar hidrógeno y oxígeno gaseosos a 25°C. Por tanto, un valor grande positivo de ΔG° favorece los reactivos sobre los productos en el equilibrio.

Problemas similares: 18.23 y 18.26.

Ejercicio de práctica Calcule la constante de equilibrio (K_P) para la reacción

$$2O_3(g) \longrightarrow 3O_2(g)$$

a 25°C.

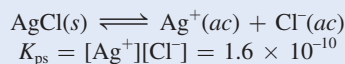
EJEMPLO 18.7

En el capítulo 16 analizamos el producto de solubilidad de las sustancias ligeramente solubles. Utilizando el producto de solubilidad del cloruro de plata a 25°C (1.6×10^{-10}), calcule ΔG° para el proceso

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(ac) + Cl^-(ac)$$

Estrategia De acuerdo con la ecuación (18.14), la constante de equilibrio para la reacción está relacionada con el cambio de energía libre estándar; es decir, $\Delta G^\circ = -RT \ln K$. Como éste es un equilibrio heterogéneo, el producto de solubilidad (K_{ps}) es la constante de equilibrio. Calculamos el cambio de energía libre estándar a partir del valor de K_{ps} del AgCl. ¿Qué unidad de temperatura se debe utilizar?

Solución El equilibrio de solubilidad para AgCl es

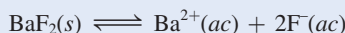
$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(ac) + Cl^-(ac)$$
$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = 1.6 \times 10^{-10}$$

Por medio de la ecuación (18.14) tenemos

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= -(8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K}) \ln (1.6 \times 10^{-10}) \\ &= 5.6 \times 10^4 \text{ kJ/mol} \\ &= 56 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Verificación ΔG°, grande y positivo, indica que AgCl es ligeramente soluble y que el equilibrio está desplazado hacia la izquierda.

Problema similar: 18.25.

Ejercicio de práctica Calcule ΔG° para el siguiente proceso, a 25°C:

$$BaF_2(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(ac) + 2F^-(ac)$$

El K_{ps} de BaF_2 es 1.7×10^{-6}.

EJEMPLO 18.8

La constante de equilibrio (K_P) para la reacción

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

es de 0.113 a 298 K, lo cual corresponde a un cambio de energía libre estándar de 5.40 kJ/mol. En un experimento determinado, las presiones iniciales son $P_{NO_2} = 0.122$ atm y $P_{N_2O_4} = 0.453$ atm. Calcule ΔG para la reacción con esas presiones y prediga la dirección de la reacción neta hacia el equilibrio.

Estrategia A partir de la información dada podemos ver que ni el reactivo ni el producto están en su estado estándar de 1 atm. Para determinar la dirección de la reacción neta es necesario calcular el cambio de energía libre en condiciones no estándar (ΔG) mediante la ecuación (18.13) y el valor dado de $\Delta G°$. Observe que las presiones parciales se expresan como cantidades adimensionales en el cociente de reacción Q_P debido a que están divididas entre el valor del estado estándar de 1 atm (vea la página 621 y la tabla 18.2).

Solución A partir de la ecuación (18.3) se puede escribir

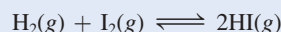
$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G° + RT \ln Q_P \\ &= \Delta G° + RT \ln \frac{P^2_{NO_2}}{P_{N_2O_4}} \\ &= 5.40 \times 10^3 \text{ J/mol} + (8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K}) \times \ln \frac{(0.122)^2}{0.453} \\ &= 5.40 \times 10^3 \text{ J/mol} - 8.46 \times 10^3 \text{ J/mol} \\ &= -3.06 \times 10^3 \text{ J/mol} = -3.06 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Como $\Delta G < 0$, la reacción neta procede de izquierda a derecha para alcanzar el equilibrio.

Verificación Observe que aunque $\Delta G° > 0$ podemos hacer que la reacción favorezca inicialmente la formación del producto con una pequeña concentración (presión) del producto comparada con la del reactivo. Confirme la predicción al mostrar que $Q_P < K_P$.

Problemas similares: 18.27, 18.28.

Ejercicio de práctica $\Delta G°$ para la reacción

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

es 2.60 kJ/mol a 25°C. En un experimento inicial, las presiones iniciales son $P_{H_2} = 4.26$ atm, $P_{I_2} = 0.024$ atm y $P_{HI} = 0.23$ atm. Calcule ΔG para la reacción y prediga la dirección de la reacción neta.

18.7 Termodinámica en los sistemas vivos

Muchas reacciones bioquímicas tienen valor positivo de $\Delta G°$; sin embargo, son esenciales para la vida. En los sistemas vivos estas reacciones están acopladas con algún proceso energéticamente favorable, que tiene un valor negativo de $\Delta G°$. El principio de *reacciones acopladas* se basa en un concepto sencillo: podemos utilizar una reacción favorable termodinámicamente para producir otra reacción no favorable. Considere un proceso industrial. Suponga que deseamos extraer zinc a partir del mineral esfalerita (ZnS). La siguiente reacción no se lleva a cabo, debido a que tiene un valor muy positivo de $\Delta G°$:

$$ZnS(s) \longrightarrow Zn(s) + S(s) \qquad \Delta G° = 198.3 \text{ kJ/mol}$$

Una analogía mecánica para reacciones acopladas. Podemos hacer que el peso más pequeño se mueva hacia arriba (un proceso no espontáneo) al acoplarlo con la caída de un peso mayor.

QUÍMICA *en acción*

La termodinámica de una liga

Es conocido por todos cuán útil puede ser una liga de hule. Pero no todo el mundo está consciente de que una liga tiene algunas propiedades termodinámicas interesantes basadas en su estructura.

Usted puede llevar a cabo fácilmente los siguientes experimentos con una liga de hule que tenga al menos 0.5 cm de ancho. Estire con rapidez la liga y después presiónela contra sus labios. Sentirá un ligero efecto de calor. Después, invierta el proceso. Estire la liga y sosténgala en esa posición unos cuantos segundos. Luego con rapidez libere la tensión y presione la liga contra sus labios. Esta vez sentirá un efecto ligeramente refrigerante. El análisis de la termodinámica de estos dos experimentos nos puede decir algo acerca de la estructura molecular del hule.

Al reordenar la ecuación (18.10) ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) resulta

$$T\Delta S = \Delta H - \Delta G$$

El efecto de calor (un proceso exotérmico) debido al estiramiento significa que $\Delta H < 0$, y dado que el estiramiento es no espontáneo (es decir, $\Delta G > 0$ y $-\Delta G < 0$) $T\Delta S$ debe ser negativo. Debido a que T, la temperatura absoluta, siempre es positiva, se concluye que ΔS producto del estiramiento debe ser negativo, y por tanto el hule en su estado natural está más enredado (tiene más microestados) que cuando está bajo tensión.

Cuando la tensión es liberada, la liga estirada regresa espontáneamente a su forma original; esto es, ΔG es negativo y $-\Delta G$ es positivo. El efecto refrigerante significa que es un proceso endotérmico ($\Delta H > 0$), de tal manera que $T\Delta S$ es positivo. Así, la entropía de la liga de hule se incrementa cuando pasa de la forma estirada a su estado natural.

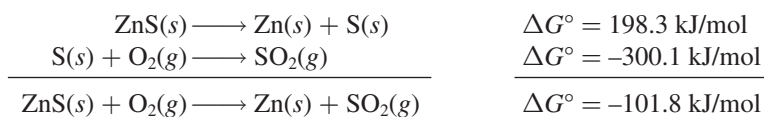
a) Moléculas de hule en su estado normal. Observe el alto grado de enredamiento (el gran número de microestados y la alta entropía). *b*) En tensión, las moléculas se alinean y la distribución se vuelve mucho más ordenada (un número pequeño de microestados y hay entropía baja).

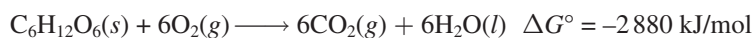
Por otra parte, la combustión del azufre para formar dióxido de azufre sí es favorecida como consecuencia de su gran valor negativo de $\Delta G°$:

$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g) \qquad \Delta G° = -300.1 \text{ kJ/mol}$$

El precio que se paga por este procedimiento es la lluvia ácida.

Mediante el acoplamiento de estas dos reacciones es posible llevar a cabo la separación del zinc a partir del sulfuro de zinc. En la práctica, se calienta el ZnS en presencia de aire de manera que la tendencia del S a formar SO_2 promueva la descomposición del ZnS:

$$\begin{array}{rl} ZnS(s) \longrightarrow Zn(s) + S(s) & \Delta G° = 198.3 \text{ kJ/mol} \\ S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g) & \Delta G° = -300.1 \text{ kJ/mol} \\ \hline ZnS(s) + O_2(g) \longrightarrow Zn(s) + SO_2(g) & \Delta G° = -101.8 \text{ kJ/mol} \end{array}$$

Las reacciones acopladas tienen un papel primordial en la supervivencia de la raza humana. En los sistemas biológicos, las enzimas facilitan una gran cantidad de reacciones que son no espontáneas. Por ejemplo, en el cuerpo humano, las moléculas alimenticias, representadas por la glucosa ($C_6H_{12}O_6$), se convierten en dióxido de carbono y agua durante el metabolismo, liberando una gran cantidad de energía libre:

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) \longrightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l) \quad \Delta G° = -2\,880 \text{ kJ/mol}$$

En una célula viva esta reacción no procede en una sola etapa (como sucedería al quemar glucosa en una flama); con la participación de las enzimas, la molécula de glucosa se rompe en una serie de etapas. Gran parte de la energía que se libera durante el proceso se utiliza para

Trifosfato de adenosina (ATP)

Difosfato de adenosina (ADP)

Figura 18.9 Estructura del ATP y ADP en sus formas ionizadas. El grupo adenina está en azul, el grupo ribosa en negro y el grupo fosfato en rojo. Observe que el ADP tiene un grupo fosfato menos que el ATP.

formar trifosfato de adenosina (ATP) a partir de difosfato de adenosina (ADP) y ácido fosfórico (figura 18.9):

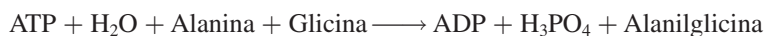
$$\text{ADP} + \text{H}_3\text{PO}_4 \longrightarrow \text{ATP} + \text{H}_2\text{O} \qquad \Delta G^\circ = +31 \text{ kJ/mol}$$

La función del ATP es almacenar energía libre hasta que la necesite alguna célula. En condiciones adecuadas, el ATP se hidroliza para formar ADP y ácido fosfórico, con lo cual se desprenden 31 kJ/mol de energía libre, que puede utilizarse en reacciones que no son favorables energéticamente, como la síntesis de proteínas.

Las proteínas son polímeros formados por aminoácidos. Los pasos para la síntesis de una molécula de proteína incluyen la unión de aminoácidos individuales. Considere la formación del dipéptido (una unidad formada por dos aminoácidos) alanilglicina a partir de alanina y glicina. Esta reacción representa el primer paso en la síntesis de una molécula de proteína:

$$\text{Alanina} + \text{Glicina} \longrightarrow \text{Alanilglicina} \qquad \Delta G^\circ = +29 \text{ kJ/mol}$$

Como ve, esta reacción no favorece la formación del producto, y en el equilibrio sólo se formaría una pequeña cantidad del dipéptido. Sin embargo, con la participación de una enzima, la reacción se acopla con la hidrólisis del ATP como sigue:

$$\text{ATP} + \text{H}_2\text{O} + \text{Alanina} + \text{Glicina} \longrightarrow \text{ADP} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Alanilglicina}$$

El cambio total de energía libre está dado por $\Delta G^\circ = -31$ kJ/mol + 29 kJ/mol = –2 kJ/mol, lo que significa que la reacción acoplada es espontánea, y en estas condiciones se formará una cantidad apreciable de alanilglicina. En la figura 18.10 se muestra la conversión entre ATP-ADP que actúa como almacenamiento de energía (del metabolismo) y liberación de energía libre (de la hidrólisis del ATP) para que ocurran las reacciones esenciales.

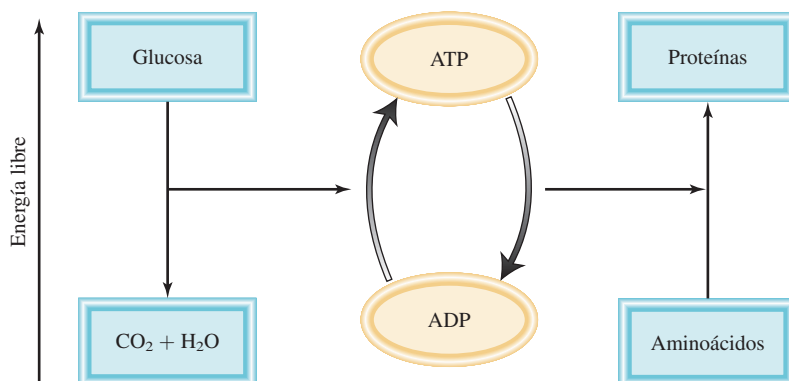



Figura 18.10 Representación esquemática de la síntesis del ATP y sus reacciones acopladas en los sistemas vivos. La conversión de la glucosa en dióxido de carbono y agua durante el metabolismo libera energía libre. La energía libre liberada se utiliza para convertir ADP en ATP. Las moléculas de ATP se utilizan como una fuente de energía para promover reacciones desfavorecidas, como la síntesis de proteínas a partir de los aminoácidos.

Ecuaciones básicas

Ecuación		Descripción
$S = k \ln W$	(18.1)	Relaciona la entropía con el número de microestados.
$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{alred} > 0$	(18.4)	La segunda ley de la termodinámica (proceso espontáneo).
$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{alred} = 0$	(18.5)	La segunda ley de la termodinámica (proceso de equilibrio).
$\Delta S^\circ_{reacción} = \Sigma nS^\circ(\text{productos}) - \Sigma mS^\circ(\text{reactivos})$	(18.7)	Cambio de la entropía estándar de una reacción.
$G = H - TS$	(18.9)	Definición de la energía libre de Gibbs.
$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	(18.10)	Cambio de la energía libre a temperatura constante.
$\Delta G^\circ_{reacción} = \Sigma n\Delta G^\circ_f(\text{productos}) - \Sigma m\Delta G^\circ_f(\text{reactivos})$	(18.12)	Cambio de la energía libre estándar de una reacción.
$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$	(18.13)	Relación entre el cambio de la energía libre y el cambio de la energía libre estándar y el cociente de reacción.
$\Delta G^\circ = -RT \ln K$	(18.14)	Relación entre el cambio de la energía libre estándar y la constante de equilibrio.

Resumen de conceptos

1. La entropía se describe como una medida de las diferentes formas en que un sistema puede dispersar su energía. Cualquier proceso espontáneo debe generar un incremento neto en la entropía en el universo (segunda ley de la termodinámica).
2. La entropía estándar de una reacción química se puede calcular a partir de las entropías absolutas de los reactivos y de los productos.
3. La tercera ley de la termodinámica establece que la entropía de una sustancia cristalina perfecta es de cero a 0 K. Esta ley permite la medición de las entropías absolutas de las sustancias.
4. En condiciones de temperatura y presión constantes, el cambio de energía libre ΔG es menor que cero para un proceso espontáneo y mayor que cero para un proceso no espontáneo. Para un proceso en equilibrio, $\Delta G = 0$.
5. Para un proceso químico o físico a temperatura y presión constantes, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Esta ecuación se utiliza para predecir la espontaneidad de un proceso.
6. El cambio de energía libre estándar para una reacción, ΔG°, se obtiene a partir de las energías libres estándar de formación de los reactivos y los productos.
7. La constante de equilibrio de una reacción y su cambio de energía libre estándar se relacionan mediante la ecuación $\Delta G^\circ = -RT \ln K$.
8. La mayor parte de las reacciones biológicas son no espontáneas. Ocurren gracias a la hidrólisis del ATP, para la cual ΔG° es negativo.

Términos básicos

Energía libre (G), p. 815
Energía libre de Gibbs (G), p. 815
Energía libre estándar de formación (ΔG°_f), p. 816
Energía libre estándar de reacción ($\Delta G^\circ_{reacción}$), p. 816
Entropía (S), p. 803
Entropía estándar de una reacción ($\Delta S^\circ_{reacción}$), p. 809
Segunda ley de la termodinámica, p. 808
Tercera ley de la termodinámica, p. 812

Preguntas y problemas

Procesos espontáneos y entropía

Preguntas de repaso

18.1 Explique qué significa proceso espontáneo. Dé dos ejemplos de procesos espontáneos y dos ejemplos de procesos no espontáneos.

18.2 ¿Cuáles de los siguientes procesos son espontáneos y cuáles no lo son? *a*) disolver sal de mesa (NaCl) en sopa caliente; *b*) escalar el Monte Everest; *c*) esparcir una fragancia en un cuarto destapando una botella de perfume; *d*) separar helio y neón de una mezcla de gases.

18.3 ¿Cuáles de los siguientes procesos son espontáneos y cuáles no lo son a una temperatura dada?

a) $NaNO_3(s) \xrightarrow{H_2O} NaNO_3(ac)$ disolución saturada

b) $NaNO_3(s) \xrightarrow{H_2O} NaNO_3(ac)$ disolución no saturada

c) $NaNO_3(s) \xrightarrow{H_2O} NaNO_3(ac)$ disolución sobresaturada

18.4 Defina entropía. ¿Cuáles son las unidades de la entropía?

Problemas

18.5 ¿Cómo cambia la entropía de un sistema para cada uno de los siguientes procesos?

a) Un sólido se funde.

b) Un líquido se congela.

c) Un líquido hierve.

d) Un vapor se convierte en un sólido.

e) Un vapor se condensa en un líquido.

f) Un sólido sublima.

g) La urea se disuelve en agua.

18.6 Considere la distribución de la figura 18.1. Debido a que el volumen de los dos bulbos es el mismo, la probabilidad de hallar una molécula en cualquier bulbo es de $\frac{1}{2}$. Calcule la probabilidad de que todas las moléculas terminen en el mismo bulbo si el número es *a*) 2, *b*) 100 y *c*) 6×10^{23}. Con base en sus resultados, explique por qué la situación mostrada en la figura 18.1*b*) no se observará en un sistema macroscópico.

Segunda ley de la termodinámica

Preguntas de repaso

18.7 Enuncie la segunda ley de la termodinámica con palabras y exprésela matemáticamente.

18.8 Enuncie la tercera ley de la termodinámica y explique su utilidad para calcular los valores de entropía.

Problemas

18.9 Para cada uno de los siguientes pares de sustancias, seleccione la que tenga el mayor valor de entropía a 25°C. Se utiliza la misma cantidad molar para hacer la comparación. Explique en qué basó su elección. *a*) $Li(s)$ o $Li(l)$; *b*) $C_2H_5OH(l)$ o $CH_3OCH_3(l)$ (*Ayuda:* ¿Cuál de esas moléculas puede formar enlaces de hidrógeno?); *c*) $Ar(g)$ o $Xe(g)$; *d*) $CO(g)$ o $CO_2(g)$; *e*) $O_2(g)$ u $O_3(g)$; *f*) $NO_2(g)$ o $N_2O_4(g)$.

18.10 Acomode las siguientes sustancias (1 mol de cada una) en orden de entropía creciente a 25°C: *a*) $Ne(g)$, *b*) $SO_2(g)$, *c*) $Na(s)$, *d*) $NaCl(s)$, *e*) $H_2(g)$. Dé las razones que justifiquen el orden establecido.

18.11 Con los datos del apéndice 3, calcule el cambio de entropía estándar para las siguientes reacciones a 25°C:

a) $S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$

b) $MgCO_3(s) \longrightarrow MgO(s) + CO_2(g)$

18.12 Con los datos del apéndice 3, calcule el cambio de entropía estándar para las siguientes reacciones a 25°C:

a) $H_2(g) + CuO(s) \longrightarrow Cu(s) + H_2O(g)$

b) $2Al(s) + 3ZnO(s) \longrightarrow Al_2O_3(s) + 3Zn(s)$

c) $CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$

18.13 Sin consultar el apéndice 3, prediga si el cambio de entropía es positivo o negativo para cada una de las siguientes reacciones. Dé las razones que justifiquen su predicción.

a) $2KClO_4(s) \longrightarrow 2KClO_3(s) + O_2(g)$

b) $H_2O(g) \longrightarrow H_2O(l)$

c) $2Na(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2NaOH(ac) + H_2(g)$

d) $N_2(g) \longrightarrow 2N(g)$

18.14 Diga si se espera que el signo del cambio de entropía sea positivo o negativo para cada uno de los siguientes procesos y justifique su predicción.

a) $PCl_3(l) + Cl_2(g) \longrightarrow PCl_5(s)$

b) $2HgO(s) \longrightarrow 2Hg(l) + O_2(g)$

c) $H_2(g) \longrightarrow 2H(g)$

d) $U(s) + 3F_2(g) \longrightarrow UF_6(s)$

Energía libre de Gibbs

Preguntas de repaso

18.15 Defina energía libre. ¿Cuáles son sus unidades?

18.16 ¿Por qué es más conveniente predecir la dirección de una reacción en términos de ΔG_{sist} que en términos de ΔS_{univ}? ¿En qué condiciones se utiliza ΔG_{sist} para predecir la espontaneidad de una reacción?

Problemas

18.17 Calcule $\Delta G°$ para las siguientes reacciones a 25°C:

a) $N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO(g)$

b) $H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g)$

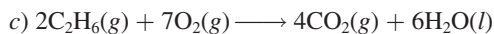
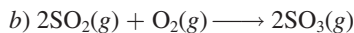
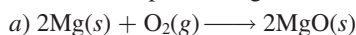
c) $2C_2H_2(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 2H_2O(l)$

(*Sugerencia:* Busque las energías libres estándar de formación de los reactivos y productos en el apéndice 3.)

18.18 Calcule $\Delta G°$ para las siguientes reacciones a 25°C:

a) $2Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2MgO(s)$

b) $2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g)$

c) $2C_2H_6(g) + 7O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 6H_2O(l)$

Para los datos termodinámicos consulte el apéndice 3.

18.19 A partir de los valores de ΔH y ΔS, prediga cuáles de las siguientes reacciones serán espontáneas a 25°C. Reacción A: $\Delta H = 10.5$ kJ/mol, $\Delta S = 30$ J/K · mol; reacción B: $\Delta H = 1.8$ kJ/mol, $\Delta S = -113$ J/K · mol. Si las reacciones son no espontáneas a 25°C, ¿a qué temperatura puede hacerse espontánea cada una?

18.20 Encuentre la temperatura a la cual serán espontáneas las reacciones con los siguientes valores de ΔH y ΔS: *a*) $\Delta H = -126$ kJ/mol, $\Delta S = 84$ J/K · mol; *b*) $\Delta H = -11.7$ kJ/mol, $\Delta S = -105$ J/K · mol.

Energía libre y equilibrio químico

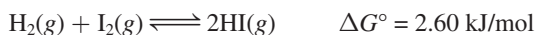
Preguntas de repaso

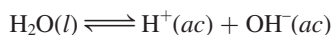
18.21 Explique la diferencia entre ΔG y $\Delta G°$.

18.22 Explique por qué la ecuación (18.14) tiene gran importancia en química.

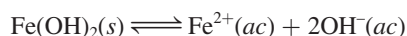
Problemas

18.23 Calcule K_P para la siguiente reacción a 25°C:

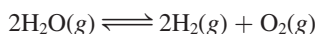
$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g) \qquad \Delta G° = 2.60 \text{ kJ/mol}$$

18.24 Para la autoionización del agua a 25°C,

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(ac) + OH^-(ac)$$

K_w es 1.0×10^{-14}. ¿Cuál es el valor de $\Delta G°$ para este proceso?

18.25 Considere la siguiente reacción a 25°C:

$$Fe(OH)_2(s) \rightleftharpoons Fe^{2+}(ac) + 2OH^-(ac)$$

Calcule $\Delta G°$ para la reacción; el K_{ps} para el $Fe(OH)_2$ es de 1.6×10^{-14}.

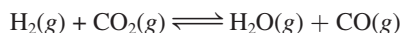
18.26 Calcule $\Delta G°$ y K_P para la siguiente reacción en equilibrio a 25°C.

$$2H_2O(g) \rightleftharpoons 2H_2(g) + O_2(g)$$

18.27 *a*) Calcule $\Delta G°$ y K_P para la siguiente reacción en equilibrio a 25°C. Los valores de $\Delta G_f°$ son 0 para el $Cl_2(g)$, –286 kJ/mol para el $PCl_3(g)$ y –325 kJ/mol para el $PCl_5(g)$.

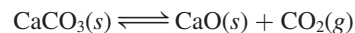
$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

b) Calcule ΔG para la reacción si las presiones parciales de la mezcla inicial son $P_{PCl_5} = 0.0029$ atm, $P_{PCl_3} = 0.27$ atm y $P_{Cl_2} = 0.40$ atm.

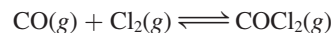
18.28 La constante de equilibrio (K_P) para la reacción

$$H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$$

es de 4.40 a 2 000 K. *a*) Calcule $\Delta G°$ para la reacción. *b*) Calcule ΔG para la reacción cuando las presiones parciales son $P_{H_2} = 0.25$ atm, $P_{CO_2} = 0.78$ atm, $P_{H_2O} = 0.66$ atm y $P_{CO} = 1.20$ atm.

18.29 Considere la descomposición del carbonato de calcio:

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

Calcule la presión del CO_2, en atm, en un proceso en equilibrio: *a*) a 25°C y *b*) a 800°C. Suponga que $\Delta H° = 177.8$ kJ/mol y $\Delta S° = 160.5$ J/K · mol para el intervalo de la temperatura.

18.30 La constante de equilibrio K_P para la reacción

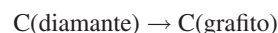
$$CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$$

es de 5.62×10^{35} a 25°C. Calcule $\Delta G_f°$ para el $COCl_2$ a 25°C.

18.31 A 25°C, $\Delta G°$ para el proceso

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$$

es de 8.6 kJ/mol. Calcule la presión de vapor del agua a esa temperatura.

18.32 Calcule $\Delta G°$ para el proceso

$$C(\text{diamante}) \rightarrow C(\text{grafito})$$

¿Está favorecida la formación de grafito a partir del diamante a 25°C? De ser así, ¿por qué los diamantes no se convierten en grafito con el tiempo?

Termodinámica en los sistemas vivos

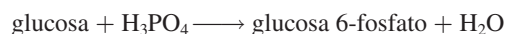
Preguntas de repaso

18.33 ¿Qué es una reacción acoplada? ¿Cuál es su importancia en las reacciones biológicas?

18.34 ¿Cuál es la función del ATP en las reacciones biológicas?

Problemas

18.35 Respecto del proceso metabólico que involucra la glucosa, en la página 826, calcule el número máximo de moles de ATP que se pueden sintetizar del ADP a partir de la ruptura de un mol de glucosa.

18.36 En el metabolismo de la glucosa, el primer paso consiste en la conversión de glucosa a glucosa 6-fosfato:

$$\text{glucosa} + H_3PO_4 \longrightarrow \text{glucosa 6-fosfato} + H_2O \qquad \Delta G° = 13.4 \text{ kJ/mol}$$

Como $\Delta G°$ es positivo, esta reacción no favorece la formación de productos. Muestre cómo procede esta reacción mediante el acoplamiento con la hidrólisis del ATP. Escriba una ecuación para la reacción acoplada y calcule la constante de equilibrio para el proceso acoplado.

Problemas adicionales

18.37 Explique la siguiente rima infantil en función de la segunda ley de la termodinámica.

Humpty Dumpty, sentado en un muro;

Humpty Dumpty de muy alto cayó.

Todos los caballos y los hombres del Rey
Nunca a Humpty pudieron subir otra vez.

18.38 Calcule ΔG para la reacción

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(ac) + OH^-(ac)$$

a 25°C, en las siguientes condiciones:
a) $[H^+] = 1.0 \times 10^{-7}\ M$, $[OH^-] = 1.0 \times 10^{-7}\ M$
b) $[H^+] = 1.0 \times 10^{-3}\ M$, $[OH^-] = 1.0 \times 10^{-4}\ M$
c) $[H^+] = 1.0 \times 10^{-12}\ M$, $[OH^-] = 2.0 \times 10^{-8}\ M$
d) $[H^+] = 3.5\ M$, $[OH^-] = 4.8 \times 10^{-4}\ M$

18.39 ¿Cuáles de las siguientes funciones termodinámicas están asociadas sólo a la primera ley de la termodinámica?: S, E, G y H.

18.40 Un estudiante colocó 1 g de cada uno de los compuestos A, B y C en un recipiente y encontró que no ocurrió cambio alguno después de una semana. Explique por qué no ocurrió alguna reacción. Suponga que A, B y C son líquidos totalmente miscibles.

18.41 Utilice los datos del apéndice 3 para calcular la constante de equilibrio para la reacción $AgI(s) \rightleftharpoons Ag^+(ac) + I^-(ac)$ a 25°C. Compare su resultado con el valor de K_{ps} de la tabla 16.2.

18.42 Prediga los signos de ΔH, ΔS y ΔG para los sistemas en en los que tienen lugar los siguientes procesos a 1 atm: *a*) fusión del amoniaco a –60°C, *b*) fusión del amoniaco a –77.7°C, *c*) fusión del amoniaco a –100°C. (El punto de fusión normal del amoniaco es de –77.7°C.)

18.43 Considere los siguientes hechos: el agua se congela espontáneamente a –5°C y 1 atm, y el hielo tiene una estructura más ordenada que el agua líquida. Explique cómo un proceso espontáneo puede llevar a una disminución de entropía.

18.44 El nitrato de amonio (NH_4NO_3) se disuelve en agua de manera espontánea y endotérmica. ¿Qué se deduce respecto del signo de ΔS para el proceso de disolución?

18.45 Calcule la presión, en el equilibrio, del CO_2 debida a la descomposición del carbonato de bario ($BaCO_3$) a 25°C.

18.46 *a*) La regla de Trouton establece que la proporción entre el calor molar de vaporización de un líquido (ΔH_{evap}) y su punto de ebullición en kelvins es aproximadamente de 90 J/K · mol. Utilice los siguientes datos para mostrar que en estos casos sí se cumple y explique por qué la regla de Trouton es verdadera:

	t_{bp}(°C)	ΔH_{evap}(kJ/mol)
Benceno	80.1	31.0
Hexano	68.7	30.8
Mercurio	357	59.0
Tolueno	110.6	35.2

b) Utilice los valores de la tabla 11.6 para calcular la misma relación para el etanol y el agua. Explique por qué la regla de Trouton no se aplica a estas dos sustancias tan bien como a otros líquidos.

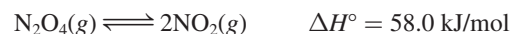
18.47 En relación con el problema anterior, explique por qué la relación es mucho menor a 90 J/K · mol para el HF líquido.

18.48 El monóxido de carbono (CO) y el óxido nítrico (NO) son gases contaminantes que se encuentran en las emisiones de los automóviles. En condiciones idóneas se puede hacer reaccionar estos gases para producir nitrógeno (N_2) y dióxido de carbono (CO_2) que es menos dañino. *a*) Escriba una ecuación para esta reacción. *b*) Identifique el agente oxidante y el reductor. *c*) Calcule la K_P para la reacción a 25°C. *d*) En condiciones atmosféricas normales, las presiones parciales son $P_{N_2} = 0.80$ atm, $P_{CO_2} = 3.0 \times 10^{-4}$ atm, $P_{CO} = 5.0 \times 10^{-5}$ atm y $P_{NO} = 5.0 \times 10^{-7}$ atm. Calcule Q_P y prediga la dirección hacia la cual procederá la reacción. *e*) ¿El aumento de la temperatura favorecerá la formación de N_2 y CO_2?

18.49 Para las reacciones que tienen lugar en condiciones de estado estándar, la ecuación (18.10) adquiere la forma $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$. *a*) Suponga que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ son independientes de la temperatura y obtenga la siguiente ecuación:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{H°}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$$

donde K_1 y K_2 son las constantes de equilibrio a T_1 y T_2, respectivamente. *b*) Dado que a 25°C, K_c es 4.63×10^{-3} para la reacción

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g) \qquad \Delta H° = 58.0 \text{ kJ/mol}$$

calcule la constante de equilibrio a 65°C.

18.50 En la tabla 16.2 se muestra el K_{ps} del AgCl. ¿Cuál es su valor a 60°C? [*Sugerencia:* Necesita el resultado del problema 18.49*a*) y los datos del apéndice 3 para calcular $\Delta H°$.]

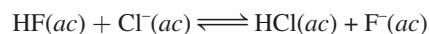
18.51 ¿En qué condiciones el valor de la entropía estándar de una sustancia es cero? ¿Es posible que alguna sustancia tenga un valor negativo de entropía estándar?

18.52 El gas de agua, que es una mezcla de H_2 y CO, es un combustible que se produce mediante la reacción de vapor de agua con coque calentado al rojo (el coque es un subproducto de la destilación del alquitrán):

$$H_2O(g) + C(s) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$$

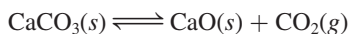
A partir de los datos del apéndice 3, calcule la temperatura a la cual la reacción comienza a favorecer la formación de productos.

18.53 Considere la siguiente reacción ácido-base de Brønsted a 25°C:

$$HF(ac) + Cl^-(ac) \rightleftharpoons HCl(ac) + F^-(ac)$$

a) Prediga si la K será mayor o menor que la unidad. *b*) ¿Cuál de los dos, $\Delta S°$ o $\Delta H°$, tendrá mayor contribución para el valor de $\Delta G°$? *c*) ¿Se espera que $\Delta H°$ sea positivo o negativo?

18.54 La cristalización del acetato de sodio, a partir de una disolución sobresaturada, ocurre de manera espontánea (vea la página 514). ¿Qué puede deducir respecto de los signos de ΔS y ΔH?

18.55 Considere la descomposición térmica del $CaCO_3$:

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

Las presiones de vapor del CO_2 en el equilibrio son de 22.6 mmHg a 700°C y 1 829 mmHg a 950°C. Calcule la entalpía estándar de la reacción [*Sugerencia:* Consulte el problema 18.49*a*).]

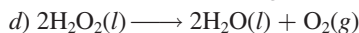
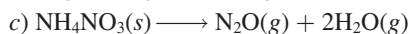
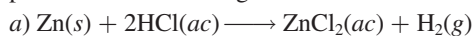
18.56 Cierta reacción es espontánea a 72°C. Si el cambio de entalpía para la reacción es de 19 kJ/mol, ¿cuál es el *mínimo* valor de ΔS (en J/K · mol) para la reacción?

18.57 Prediga si el cambio de entropía es positivo o negativo para cada una de las siguientes reacciones:

a) $Zn(s) + 2HCl(ac) \longrightarrow ZnCl_2(ac) + H_2(g)$

b) $O(g) + O(g) \longrightarrow O_2(g)$

c) $NH_4NO_3(s) \longrightarrow N_2O(g) + 2H_2O(g)$

d) $2H_2O_2(l) \longrightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$

18.58 La reacción $NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$ ocurre espontáneamente a 25°C, aunque hay una disminución en el desorden del sistema (los gases se convierten en un sólido). Explique.

18.59 Utilice los siguientes datos para determinar el punto de ebullición normal del mercurio, en kelvins. ¿Qué suposiciones debe hacer para realizar el cálculo?

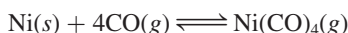
Hg(*l*): $\Delta H_f^\circ = 0$ (por definición)
$S^\circ = 77.4$ J/K · mol

Hg(*g*): $\Delta H_f^\circ = 60.78$ kJ/mol
$S^\circ = 174.7$ J/K · mol

18.60 El calor molar de vaporización del etanol es de 39.3 kJ/mol y su punto de ebullición es de 78.3°C. Calcule ΔS para la evaporación de 0.50 moles de etanol.

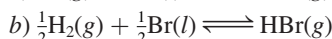
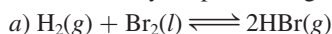
18.61 Se sabe que cierta reacción tiene un valor de ΔG° de –122 kJ/mol. ¿Esta reacción ocurrirá sólo con mezclar los reactivos?

18.62 En el proceso Mond para la purificación del níquel, el monóxido de carbono reacciona con níquel caliente para producir $Ni(CO)_4$, que es un gas y, por tanto, puede separarse de las impurezas sólidas:

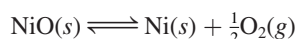
$$Ni(s) + 4CO(g) \rightleftharpoons Ni(CO)_4(g)$$

Las energías libres estándar de formación de CO(*g*) y $Ni(CO)_4(g)$ son –137.3 kJ/mol y –587.4 kJ/mol, respectivamente. Calcule la constante de equilibrio de la reacción a 80°C. Suponga que ΔG_f° es independiente de la temperatura.

18.63 Calcule ΔG° y K_P para los siguientes procesos a 25°C:

a) $H_2(g) + Br_2(l) \rightleftharpoons 2HBr(g)$

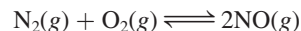
b) $\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}Br(l) \rightleftharpoons HBr(g)$

Analice las diferencias de los valores de ΔG° y K_P que se obtienen en *a*) y *b*).

18.64 Calcule la presión de O_2 (en atm) sobre una muestra de NiO a 25°C considerando $\Delta G^\circ = 212$ kJ/mol para la reacción

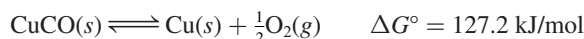
$$NiO(s) \rightleftharpoons Ni(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g)$$

18.65 Comente la frase: "Con sólo hablar de la entropía, aumenta su valor en el universo".

18.66 ¿Cuál de las siguientes aseveraciones es falsa para una reacción con un valor negativo de ΔG°? *a*) La constante de equilibrio *K* es mayor que uno, *b*) la reacción es espontánea cuando todos los reactivos y productos están en sus estados estándar, y *c*) la reacción siempre es exotérmica.

18.67 Considere la reacción

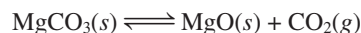
$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$$

Si el valor de ΔG° para la reacción a 25°C es de 173.4 kJ/mol, *a*) calcule la energía libre estándar de formación del NO, y *b*) calcule K_P para la reacción. *c*) Una de las sustancias iniciales para la formación del esmog es el NO. Suponga que la temperatura en el motor de un automóvil en marcha es de 1 100°C, calcule K_P para la reacción anterior. *d*) Es bien sabido por los agricultores que los relámpagos ayudan a la producción de mejores cosechas. ¿Por qué?

18.68 El calentamiento del óxido de cobre(II) a 400°C no produce una cantidad apreciable de Cu:

$$CuCO(s) \rightleftharpoons Cu(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \qquad \Delta G^\circ = 127.2 \text{ kJ/mol}$$

Sin embargo, si esta reacción se acopla con la conversión de grafito en monóxido de carbono, se vuelve espontánea. Escriba una ecuación para el proceso acoplado y calcule la constante de equilibrio para la reacción acoplada.

18.69 El motor de un automóvil que pesa 1 200 kg se diseñó para funcionar con octano (C_8H_{18}), cuya entalpía de combustión es de 5 510 kJ/mol. Si el automóvil sube por una pendiente, calcule la altura máxima (en metros) a la cual puede llegar el automóvil con 1.0 galón del combustible. Suponga que la temperatura de los cilindros del motor es de 2 200°C y la temperatura de salida es de 760°C e ignore cualquier forma de fricción. La masa de 1 galón de combustible es de 3.1 kg. [*Sugerencia:* Vea la sección "Química en acción" de la página 814. El trabajo realizado por un automóvil en marcha sobre una distancia vertical es *mgh*, donde *m* es la masa del automóvil en kg, *g* es la aceleración debida a la gravedad (9.81 m/s^2) y *h* es la altura, en metros.]

18.70 Considere la descomposición del carbonato de magnesio:

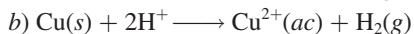
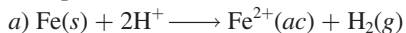
$$MgCO_3(s) \rightleftharpoons MgO(s) + CO_2(g)$$

Calcule la temperatura a la cual la descomposición comienza a favorecer los productos. Suponga que tanto ΔH° como ΔS° son independientes de la temperatura.

18.71 *a*) A lo largo de los años ha habido numerosas declaraciones respecto de "máquinas de movimiento perpetuo", máquinas que producen trabajo útil sin insumo alguno de energía. Explique por qué la primera ley de la termodinámica no permite la posibilidad de que existan dichas máquinas. *b*) Otra clase de máquina, denominada algunas veces de "movimiento perpetuo de segunda clase", opera como sigue. Suponga que un trasatlántico navega tomando agua del océano y de la que obtiene calor, que convierte en energía eléctrica con la cual se mueve el

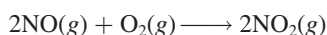
barco y regresa el agua al océano. Este proceso no viola la primera ley de la termodinámica, ya que no se crea energía, pues la energía del océano simplemente se convierte en energía eléctrica. Muestre mediante la segunda ley de la termodinámica que no es posible la construcción de dicha máquina.

18.72 La serie de actividades en la sección 4.4 muestra que la reacción *a*) es espontánea, en tanto que la reacción *b*) es no espontánea a 25°C:

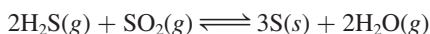
a) $Fe(s) + 2H^+ \longrightarrow Fe^{2+}(ac) + H_2(g)$

b) $Cu(s) + 2H^+ \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + H_2(g)$

Utilice los datos del apéndice 3 para calcular la constante de equilibrio de estas reacciones y confirme que la serie de actividad es correcta.

18.73 La constante de rapidez para la reacción elemental

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

es de $7.1 \times 10^9/M^2 \cdot s$ a 25°C. ¿Cuál es la constante de rapidez para la reacción inversa a la misma temperatura?

18.74 Se ha descrito la siguiente reacción como la causante de los depósitos de azufre que se forman en las zonas volcánicas (vea la página 780):

$$2H_2S(g) + SO_2(g) \rightleftharpoons 3S(s) + 2H_2O(g)$$

También se puede utilizar para eliminar el SO_2 de los gases de salida de las plantas generadoras de energía. *a*) Identifique a qué tipo de reacción redox representa. *b*) Calcule la constante de equilibrio (K_P) a 25°C y comente si realmente se puede utilizar este método para eliminar el SO_2. *c*) ¿Este procedimiento sería más o menos efectivo a una temperatura mayor?

18.75 Describa dos formas para medir $\Delta G°$ de una reacción.

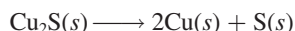
18.76 La siguiente reacción representa la remoción del ozono en la estratosfera:

$$2O_3(g) \rightleftharpoons 3O_2(g)$$

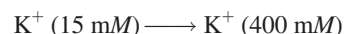
Calcule la constante de equilibrio (K_P) para la reacción. En vista de la magnitud de la constante de equilibrio, explique por qué esta reacción no se considera como la mayor causa de la disminución del ozono, en ausencia de contaminantes generados por el hombre, como los óxidos de nitrógeno y los CFC. Suponga que la temperatura de la estratosfera es de –30°C y $\Delta G_f°$ es independiente de la temperatura.

18.77 Un cubo de hielo de 74.6 g flota en el océano Ártico. La temperatura y la presión del sistema y los alrededores son de 1 atm y 0°C. Calcule ΔS_{sist}, ΔS_{alred} y ΔS_{univ} para la fusión del cubo de hielo. A partir de ΔS_{univ}, ¿qué concluye respecto de la naturaleza del proceso? (El calor molar de fusión del agua es de 6.01 kJ/mol.)

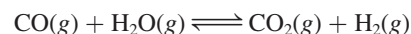
18.78 Comente sobre la posibilidad de extraer cobre por el calentamiento del mineral calcocita (Cu_2S):

$$Cu_2S(s) \longrightarrow 2Cu(s) + S(s)$$

Calcule $\Delta G°$ para la reacción total si el proceso anterior se acopla con la conversión de azufre a dióxido de azufre. Se sabe que $\Delta G_f°(Cu_2S)$ = –86.1 kJ/mol.

18.79 El transporte activo es un proceso mediante el cual se transfiere una sustancia desde una región de menor concentración hacia una de mayor concentración. Éste es un proceso no espontáneo y se debe acoplar con un proceso espontáneo, como la hidrólisis del ATP. Las concentraciones de los iones K^+ en el plasma sanguíneo y en las células nerviosas son de 15 mM y 400 mM, respectivamente (1 mM = 1×10^{-3} M). Utilice la ecuación (18.13) para calcular ΔG para el proceso a la temperatura fisiológica de 37°C:

$$K^+ \text{ (15 m}M) \longrightarrow K^+ \text{ (400 m}M)$$

En este cálculo, el término $\Delta G°$ se puede igualar a cero. ¿Cómo se justifica esto?

18.80 Se necesitan grandes cantidades de hidrógeno para la síntesis de amoniaco. En un método para obtener hidrógeno se incluye la reacción entre monóxido de carbono y vapor de agua a 300°C en presencia de un catalizador de cobre-zinc:

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$$

Calcule la constante de equilibrio (K_P) para la reacción y la temperatura a la cual se favorece la formación de CO y H_2O. ¿Se obtendrá una K_P mayor, a la misma temperatura, si se utiliza un catalizador más eficiente?

18.81 Considere dos ácidos carboxílicos (ácidos que contienen el grupo —COOH): CH_3COOH (ácido acético, $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$) y $CH_2ClCOOH$ (ácido cloroacético, $K_a = 1.4 \times 10^{-3}$). *a*) Calcule $\Delta G°$ para la ionización de estos ácidos a 25°C. *b*) A partir de la ecuación $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$, observamos que el término entalpía ($\Delta H°$) y el término de la temperatura que multiplica a la entropía ($T\Delta S°$) contribuyen al valor del término $\Delta G°$. A continuación se muestran estas contribuciones para los dos ácidos:

	$\Delta H°$(kJ/mol)	$T\Delta S°$(kJ/mol)
CH_3COOH	−0.57	−27.6
$CH_2ClCOOH$	−4.7	−21.1

¿Cuál es el término dominante en la determinación del valor de $\Delta G°$ (y, por tanto, de la K_a del ácido)? *c*) ¿Qué procesos contribuyen al valor de $\Delta H°$? (Considere la ionización de los ácidos como una reacción ácido-base de Brønsted). *d*) Explique por qué el término $T\Delta S°$ es más negativo para CH_3COOH.

18.82 Muchos hidrocarburos existen como isómeros estructurales, que son compuestos que tienen la misma fórmula molecular pero diferentes estructuras. Por ejemplo, tanto el butano como el isobutano tienen como fórmula molecular C_4H_{10} (vea el problema 11.19 de la página 505). Calcule el porcentaje molar de estas moléculas en una mezcla en equilibrio a 25°C, a partir de que la energía libre estándar de formación del butano es de –15.9 kJ/mol y la del isobutano es de –18.0 kJ/mol. ¿El resultado está de acuerdo con el hecho de que los hidrocarburos de cadena lineal (es decir, hidrocarburos en los que los átomos

de C están unidos en línea) son menos estables que los hidrocarburos con cadenas ramificadas?

18.83 Una liga o banda de hule se estira de manera vertical gracias al peso de un objeto sujeto en un extremo mientras se le sostiene con la mano por el otro extremo. Al calentar la banda de hule con un secador para cabello se observa que disminuye ligeramente su longitud. Haga un análisis termodinámico sobre este comportamiento. (*Sugerencia:* Vea la sección "Química en acción" de la página 826.)

18.84 Una de las etapas en la extracción del hierro a partir del mineral (FeO) es la reducción del óxido de hierro(II) mediante el monóxido de carbono a 900°C:

$$FeO(s) + CO(g) \rightleftharpoons Fe(s) + CO_2(g)$$

Si se hace reaccionar CO con un exceso de FeO, calcule las fracciones molares de CO y CO_2 en el equilibrio. Haga cualquier suposición.

18.85 Derive la siguiente ecuación

$$\Delta G = RT \text{ In } (Q/K)$$

donde Q es el cociente de reacción, y describa cómo se puede utilizar para predecir la espontaneidad de una reacción.

18.86 La sublimación del dióxido de carbono a –78ºC es

$$CO_2(s) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H_{sub} = 62.4 \text{ kJ/mol}$$

Calcule ΔS_{sub} cuando 84.8 g de CO_2 se subliman a esta temperatura.

18.87 Se ha descrito la entropía como "flecha del tiempo" debido a que es la propiedad que determina la dirección hacia adelante del tiempo. Explique.

18.88 Con respecto de la figura 18.1, vemos que la probabilidad de encontrar las 100 moléculas en el mismo contenedor es de 8×10^{-31}. Suponga que la edad del universo es de 13 mil millones de años; calcule el tiempo en segundos durante el cual se puede observar este evento.

18.89 Un estudiante buscó los valores ΔG°_f, ΔH°_f y S° para el CO_2 en el apéndice 3. Al sustituir esos valores en la ecuación (18.10) encontró que $\Delta G^\circ_f \neq \Delta H^\circ_f - TS^\circ$ a 298 K. ¿Qué es lo erróneo en este método?

18.90 Considere la siguiente reacción a 298 K:

$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l) \quad \Delta H^\circ = -571.6 \text{ kJ/mol}$$

Calcule ΔS_{sist}, ΔS_{alred} y ΔS_{univ} para la reacción.

18.91 Como una aproximación, podemos suponer que las proteínas existen tanto en estado nativo (o funcionalmente fisiológicas) como en estado desnaturalizado

$$\text{nativo} \rightleftharpoons \text{desnaturalizado}$$

La entalpía y la entropía molares estándar de la desnaturalización de cierta proteína son 512 kJ/mol y 1.60 kJ/K · mol, respectivamente. Comente acerca de los signos y magnitudes de estas cantidades y calcule la temperatura a la cual el proceso favorece el estado desnaturalizado.

18.92 ¿Cuáles de las siguientes no son funciones de estado: S, H, q, w, T?

18.93 ¿Cuáles de los siguientes casos no están acompañados por un incremento en la entropía del sistema? *a*) mezcla de dos gases a la misma presión y temperatura, *b*) mezcla de etanol y agua, *c*) descarga de una batería, *d*) expansión de un gas seguida por la compresión a su temperatura, presión y volumen originales.

18.94 Las reacciones de hidrogenación (por ejemplo, el proceso de convertir enlaces C═C a enlaces C—C en la industria alimentaria) se facilitan por el uso de un metal de transición catalizador, como Ni o Pt. La etapa inicial es la adsorción, o enlazamiento, del gas hidrógeno sobre la superficie metálica. Prediga los signos de ΔH, ΔS y ΔG cuando el gas hidrógeno se adsorbe en la superficie del Ni metálico.

Problemas especiales

18.95 Dé un ejemplo detallado de cada uno de los siguientes incisos con una explicación: *a*) un proceso termodinámicamente espontáneo; *b*) un proceso que violaría la primera ley de la termodinámica; *c*) un proceso que violaría la segunda ley de la termodinámica; *d*) un proceso irreversible; *e*) un proceso en el equilibrio.

18.96 A 0 K, la entropía del monóxido de carbono cristalino no es cero sino que tiene un valor de 4.2 J/K · mol, denominado entropía residual. De acuerdo con la tercera ley de la termodinámica, esto significa que el cristal no tiene una distribución perfecta de moléculas de CO. *a*) ¿Cuál sería la entropía residual si la distribución fuera totalmente aleatoria? *b*) Comente acerca de la diferencia entre el resultado en *a*) y 4.2 J/K · mol. [*Sugerencia*: Suponga que cada molécula de CO tiene dos alternativas de orientación y utilice la ecuación (18.1) para calcular la entropía residual.]

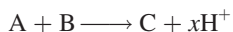
18.97 Comente acerca de la exactitud de la analogía utilizada algunas veces para relacionar un cuarto desarreglado de un estudiante con un incremento en la entropía.

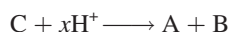
18.98 La entalpía estándar de formación y la entropía estándar del benceno gaseoso son 82.93 kJ/mol y 269.2 J/K · mol, respectivamente. Calcule ΔH°, ΔS° y ΔG° para el proceso a 25°C. Comente sus respuestas.

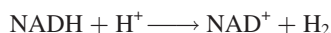
$$C_6H_6(l) \longrightarrow C_6H_6(g)$$

18.99 En química, el estado estándar de una disolución es de 1 M (vea la tabla 18.2). Esto significa que cada concentración de soluto expresada en molaridad se divide en 1 M. No obstante, en los sistemas biológicos se define el estado estándar para los iones H^+ como 1×10^{-7} M debido a que el pH fisiológico es de aproximadamente 7. En consecuencia, el cambio en la energía libre estándar de Gibbs de acuerdo con estas dos convenciones será diferente

cuando implique la liberación o consumo de iones H^+, dependiendo de qué convención se utilice. Por tanto, se reemplazará $\Delta G°$ con $\Delta G°'$, donde la prima denota que se trata de un cambio de energía libre estándar de Gibbs para un proceso biológico. *a*) Considere la reacción

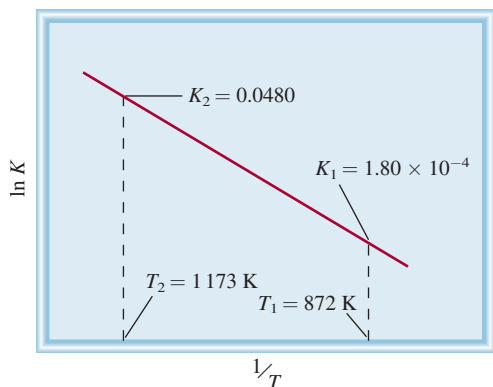
$$A + B \longrightarrow C + xH^+$$

donde *x* es un coeficiente estequiométrico. Utilice la ecuación (18.13) para derivar una relación entre $\Delta G°$ y $\Delta G°'$, teniendo en cuenta que el valor de ΔG es el mismo para un proceso, sin importar qué convención se utilice. Repita la derivación para el proceso inverso:

$$C + xH^+ \longrightarrow A + B$$

b) NAD^+ y NADH son las formas oxidadas y reducidas del dinucleótido de adenina y nicotinamida, dos componentes clave en las rutas metabólicas. Para la oxidación de NADH

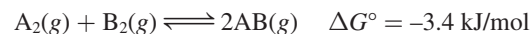
$$NADH + H^+ \longrightarrow NAD^+ + H_2$$

$\Delta G°$ es –21.8 kJ/mol a 298 K. Calcule $\Delta G°'$. También calcule ΔG utilizando las convenciones químicas y biológicas cuando $[NADH] = 1.5 \times 10^{-2} M$, $[H^+] = 3.0 \times 10^{-5} M$, $[NAD] = 4.6 \times 10^{-3} M$ y $P_{H_2} = 0.010$ atm.

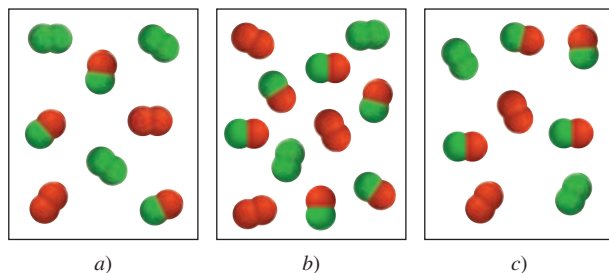
18.100 El siguiente diagrama muestra la variación de la constante de equilibrio con la temperatura para la reacción

$$I_2(g) \rightleftharpoons 2I(g)$$

Calcule $\Delta G°$, $\Delta H°$ y $\Delta S°$ para la reacción a 872 K. (*Sugerencia:* Vea el problema 18.49.)

18.101 El punto de ebullición del benceno es de 80.1°C. Estime *a*) su calor molar de vaporización y *b*) su presión de vapor a 74°C. (*Sugerencia*: Véanse los problemas 18.46 y 18.49.)

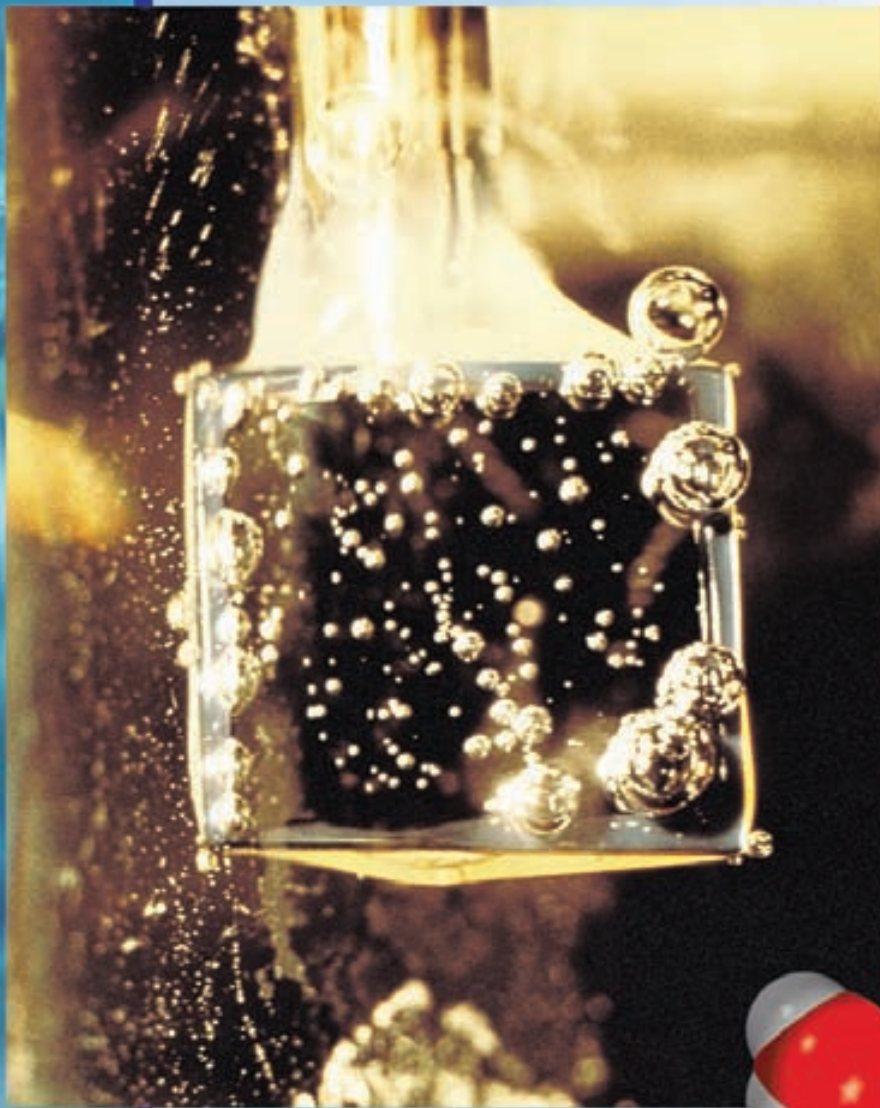
18.102 Considere la reacción de fase gaseosa entre A_2 (verde) y B_2 (rojo) para formar AB a 298 K:

$$A_2(g) + B_2(g) \rightleftharpoons 2AB(g) \qquad \Delta G° = -3.4 \text{ kJ/mol}$$

1) ¿Cuál de las siguientes mezclas de reacción está en equilibrio?
2) ¿Cuál de las siguientes mezclas de reacción tiene un valor ΔG negativo?
3) ¿Cuál de las siguientes mezclas de reacción tiene un valor ΔG positivo?

Las presiones parciales de los gases en cada modelo son iguales al número de moléculas de A_2, B_2 y AB multiplicado por 0.10 atm. Redondee sus respuestas a dos cifras significativas.

Respuestas a los ejercicios de práctica

18.1 *a*) La entropía disminuye, *b*) la entropía disminuye, *c*) la entropía aumenta, *d*) la entropía aumenta. **18.2** *a*) –173.6 J/K · mol, *b*) –139.8 J/K · mol, *c*) 215.3 J/K · mol. **18.3** *a*) $\Delta S > 0$, *b*) $\Delta S < 0$, *c*) $\Delta S \approx 0$. **18.4** *a*) –106.4 kJ/mol, *b*) –2 935.0 kJ/mol. **18.5** $\Delta S_{fus} = 16$ J/K · mol; $\Delta S_{evap} = 72$ J/K · mol. **18.6** 2×10^{57}. **18.7** 33 kJ/mol. **18.8** $\Delta G = 0.97$ kJ/mol; la dirección es de derecha a izquierda.

Electroquímica

19

Gas hidrógeno generado a partir de un fotoelectrodo iluminado. El uso de la energía luminosa para producir hidrógeno del agua puede tener una función importante en el desarrollo de celdas de combustible. Los modelos muestran moléculas de agua, hidrógeno y oxígeno.

Sumario

Avance del capítulo

- Iniciaremos con una revisión de las reacciones redox y con el estudio de los métodos de balanceo de ecuaciones que describen estos procesos. (19.1)
- Después, examinaremos los puntos básicos de las celdas galvánicas. (19.2)
- Aprenderemos a determinar los potenciales estándar de reducción con base en el electrodo estándar de hidrógeno y a utilizarlos para calcular la fem de una celda y, en consecuencia, la espontaneidad de una reacción de la celda. Existe una relación entre la fem de una celda, el cambio en la energía libre estándar de Gibbs, y la constante de equilibrio para la reacción de la celda. (19.3 y 19.4)
- Veremos que la fem de una celda en condiciones de estado no estándar se puede calcular mediante la ecuación de Nernst. (19.5)
- Examinaremos varias clases comunes de baterías y la operación de las celdas de combustible. (19.6)
- Después estudiaremos un proceso electroquímico espontáneo —la corrosión— y aprenderemos las formas de evitarlo. (19.7)
- Por último, exploraremos las reacciones electroquímicas no espontáneas —la electrólisis— y analizaremos los aspectos cuantitativos de los procesos electrolíticos. (19.8)

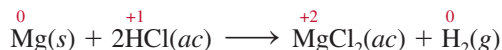
La energía eléctrica es una de las formas de energía de mayor importancia práctica para la vida contemporánea. Un día sin energía eléctrica, ya sea por fallas de la compañía que suministra la luz o por falta de baterías, es inconcebible en nuestra sociedad tecnológica. El área de la química que estudia la conversión entre la energía eléctrica y la energía química es la electroquímica.

Los procesos electroquímicos son reacciones redox en donde la energía liberada por una reacción espontánea se transforma en electricidad, o la electricidad se utiliza para inducir una reacción química no espontánea. A este último proceso se le conoce como electrólisis.

En este capítulo se explican los fundamentos y las aplicaciones de las celdas galvánicas, la termodinámica de las reacciones electroquímicas, y las causas y la prevención de la corrosión por medios electroquímicos. También se analizan algunos procesos electrolíticos simples y los aspectos cuantitativos de la electrólisis.

19.1 Reacciones redox

La ***electroquímica*** *es la rama de la química que estudia la transformación entre la energía eléctrica y la energía química*. Los procesos electroquímicos son reacciones redox (oxidación-reducción) en donde la energía liberada por una reacción espontánea se convierte en electricidad o donde la energía eléctrica se aprovecha para inducir una reacción química no espontánea. Aunque las reacciones redox se estudiaron en el capítulo 4 es conveniente revisar algunos de los conceptos básicos que vuelven a aparecer en el presente capítulo.

En las reacciones redox se transfieren electrones de una sustancia a otra. La reacción entre el magnesio metálico y el ácido clorhídrico es un ejemplo de una reacción redox:

En la sección 4.4 se presentan las reglas para la asignación de los números de oxidación.

$$\overset{0}{Mg}(s) + 2\overset{+1}{H}Cl(ac) \longrightarrow \overset{+2}{Mg}Cl_2(ac) + \overset{0}{H_2}(g)$$

Recuerde que los números que aparecen encima de los símbolos de los elementos indican sus números de oxidación. La pérdida de electrones durante la oxidación de un elemento se distingue por un aumento en su número de oxidación. La reducción de un elemento implica disminución en su número de oxidación debida a la ganancia de electrones. En la reacción anterior, el Mg metálico se oxida y los iones H^+ se reducen; los iones Cl^- son espectadores.

Balanceo de las ecuaciones redox

Las ecuaciones para las reacciones redox como la anterior son relativamente fáciles de balancear. Sin embargo, en la práctica nos enfrentamos con reacciones redox más complejas en las que participan oxianiones como cromato (CrO_4^{2-}), dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$), permanganato (MnO_4^-), nitrato (NO_3^-) y sulfato (SO_4^{2-}). En principio, podemos balancear cualquier reacción redox utilizando el procedimiento descrito en la sección 3.7, pero si se emplean los métodos especiales para manejar las reacciones redox, es más fácil visualizar los procesos de transferencia de electrones. En esta sección analizaremos uno de ellos, el llamado *método del ion-electrón*. En este método, la reacción global se divide en dos semirreacciones: la reacción de oxidación y la de reducción. Las ecuaciones de estas dos semirreacciones se balancean por separado y luego se suman para obtener la ecuación global balanceada.

Supongamos que se nos pide balancear la ecuación que representa la oxidación de los iones Fe^{2+} a Fe^{3+} por iones dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$) en medio ácido. Como resultado, los iones $Cr_2O_7^{2-}$ se reducen a iones Cr^{3+}. Para balancear la ecuación seguimos estos pasos:

Paso 1: escriba la ecuación no balanceada de la reacción en su forma iónica.

$$Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow Fe^{3+} + Cr^{3+}$$

Paso 2: la ecuación se divide en dos semirreacciones.

$$\text{Oxidación:} \quad \overset{+2}{Fe^{2+}} \longrightarrow \overset{+3}{Fe^{3+}}$$

$$\text{Reducción:} \quad \overset{+6}{Cr_2}O_7^{2-} \longrightarrow \overset{+3}{Cr^{3+}}$$

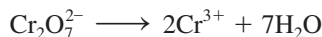
Paso 3: cada semirreacción se balancea de acuerdo con el número y tipo de átomos y cargas. Para las reacciones que se llevan a cabo en un medio ácido, se agrega H_2O para balancear los átomos de O, y H^+ para balancear los átomos de H.

En una semirreacción de oxidación, los electrones aparecen como un producto; en una semirreacción de reducción, los electrones aparecen como un reactivo.

La semirreacción de oxidación: los átomos ya están balanceados. Para balancear la carga se agrega un electrón al lado derecho de la flecha:

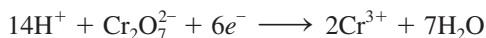
$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^-$$

Semirreacción de reducción: como la reacción tiene lugar en un medio ácido, para balancear los átomos de O se agregan siete moléculas de H_2O al lado derecho de la flecha:

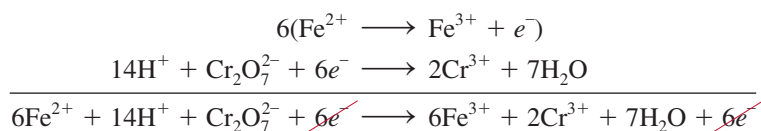
$$Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Para balancear los átomos de H agregamos 14 iones H^+ al lado izquierdo de la ecuación:

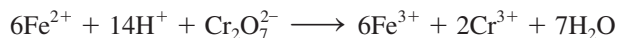
$$14H^+ + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Ahora hay 12 cargas positivas del lado izquierdo y sólo seis cargas positivas del lado derecho. Por ende, agregamos seis electrones del lado izquierdo de la ecuación.

$$14H^+ + Cr_2O_7^{2-} + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Paso 4: se suman las dos semirreacciones y se balancea la ecuación final por inspección. Los electrones en ambos lados de la ecuación se deben cancelar. Si las semirreacciones de oxidación y reducción contienen diferentes números de electrones, tendremos que multiplicar una o las dos semirreacciones para igualar el número de electrones.

Aquí tenemos un electrón para la semirreacción de oxidación y seis electrones para la semirreacción de reducción, así que necesitamos multiplicar la semirreacción de oxidación por 6 y escribir

$$6(Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^-)$$
$$14H^+ + Cr_2O_7^{2-} + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$
$$6Fe^{2+} + 14H^+ + Cr_2O_7^{2-} + \cancel{6e^-} \longrightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O + \cancel{6e^-}$$

Los electrones se cancelan en ambos lados, y queda únicamente la ecuación iónica neta balanceada:

$$6Fe^{2+} + 14H^+ + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Paso 5: se verifica que la ecuación contenga el mismo tipo y número de átomos, así como las mismas cargas en ambos lados de la ecuación.

La inspección final muestra que la ecuación resultante está "atómica" y "eléctricamente" balanceada.

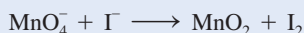
En las reacciones en medio básico los átomos se balancean, como se hizo en el paso 4 para un medio ácido. Luego, por cada ion H^+ debemos agregar un número igual de iones OH^- en *ambos* lados de la ecuación. En el mismo lado de la ecuación donde aparezcan iones H^+ y OH^-, éstos se pueden combinar para dar agua. El ejemplo 19.1 muestra el uso de este procedimiento.

EJEMPLO 19.1

Escriba la ecuación iónica balanceada para representar la oxidación del ion yoduro (I^-) por el ion permanganato (MnO_4^-) en una disolución básica para formar yodo molecular (I_2) y óxido de manganeso(IV) (MnO_2).

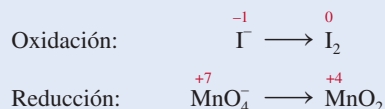
Estrategia Siga el procedimiento anterior para el balanceo de las ecuaciones redox. Observe que la reacción tiene lugar en un medio básico.

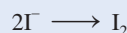
Solución *Paso 1:* la ecuación sin balancear es

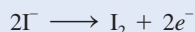
$$MnO_4^- + I^- \longrightarrow MnO_2 + I_2$$

(*continúa*)

Paso 2: las dos semirreacciones son

$$\text{Oxidación:} \quad \overset{-1}{I^-} \longrightarrow \overset{0}{I_2}$$

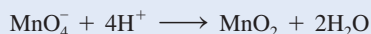
$$\text{Reducción:} \quad \overset{+7}{Mn}O_4^- \longrightarrow \overset{+4}{Mn}O_2$$

Paso 3: se balancea cada semirreacción de acuerdo con el número y tipo de átomos y cargas. Se balancean primero los átomos de I en la semirreacción de oxidación:

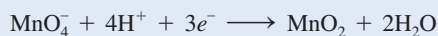
$$2I^- \longrightarrow I_2$$

Para balancear las cargas agregamos dos electrones al lado derecho de la ecuación:

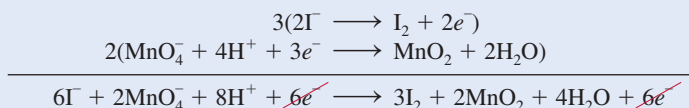
$$2I^- \longrightarrow I_2 + 2e^-$$

En la semirreacción de reducción añadimos dos moléculas de H_2O del lado derecho de la ecuación para balancear los átomos de O:

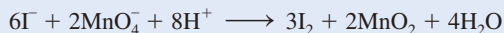
$$MnO_4^- \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O$$

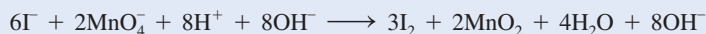
Para balancear los átomos de H añadimos cuatro iones H^+ del lado izquierdo de la ecuación:

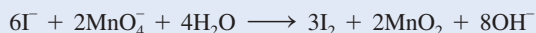
$$MnO_4^- + 4H^+ \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O$$

Hay tres cargas netas positivas a la izquierda, así que agregamos tres electrones al mismo lado para balancearlas:

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O$$

Paso 4: después se suman las semirreacciones de reducción y oxidación para llegar a la reacción global. Para igualar el número de electrones, la semirreacción de oxidación se multiplica por tres y la semirreacción de reducción se multiplica por dos:

$$3(2I^- \longrightarrow I_2 + 2e^-)$$
$$2(MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O)$$
$$\overline{6I^- + 2MnO_4^- + 8H^+ + \cancel{6e^-} \longrightarrow 3I_2 + 2MnO_2 + 4H_2O + \cancel{6e^-}}$$

Los electrones en ambos lados se cancelan y sólo queda la ecuación iónica neta:

$$6I^- + 2MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow 3I_2 + 2MnO_2 + 4H_2O$$

Ésta es la ecuación balanceada en un medio ácido. Sin embargo, como la reacción se lleva a cabo en un medio básico, por cada ion H^+ necesitamos agregar una cantidad de iones OH^- igual en ambos lados de la ecuación:

$$6I^- + 2MnO_4^- + 8H^+ + 8OH^- \longrightarrow 3I_2 + 2MnO_2 + 4H_2O + 8OH^-$$

Por último, al combinar los iones H^+ y OH^- para formar agua, obtenemos

$$6I^- + 2MnO_4^- + 4H_2O \longrightarrow 3I_2 + 2MnO_2 + 8OH^-$$

Paso 5: una comprobación final demuestra que la ecuación está balanceada en cuanto a los átomos y las cargas.

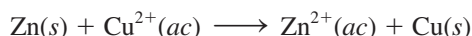
Problemas similares: 19.1, 19.2.

Ejercicio de práctica Balancee por el método de ion-electrón la siguiente ecuación para la reacción en medio ácido:

$$Fe^{2+} + MnO_4^- \longrightarrow Fe^{3+} + Mn^{2+}$$

19.2 Celdas galvánicas

En la sección 4.4 vimos que al sumergir una pieza de zinc metálico en una disolución de $CuSO_4$, el metal se oxida a iones Zn^{2+} y los iones Cu^{2+} se reducen a cobre metálico (vea la figura 4.10):

$$Zn(s) + Cu^{2+}(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + Cu(s)$$

Los electrones se transfieren directamente del agente reductor (Zn) al agente oxidante (Cu^{2+}) en la disolución. Sin embargo, si el agente oxidante se separa físicamente del agente reductor, la transferencia de electrones se puede llevar a cabo a través de un medio conductor externo (por ejemplo, un alambre metálico). A medida que progresa la reacción se establece un flujo constante de electrones que genera electricidad (esto es, produce trabajo eléctrico como el que impulsa a un motor eléctrico).

Una ***celda galvánica*** o ***voltaica*** es un dispositivo experimental para generar electricidad mediante una reacción redox espontánea. (Se le llama así en honor de los científicos Luigi Galvani y Alessandro Volta, quienes fabricaron las primeras celdas de este tipo.) Los componentes fundamentales de las celdas galvánicas se ilustran en la figura 19.1. Una barra de zinc metálico se sumerge en una disolución de $ZnSO_4$ y una barra de cobre se sumerge en una disolución de $CuSO_4$. El funcionamiento de la celda se basa en el principio de que la oxidación de Zn a Zn^{2+} y la reducción de Cu^{2+} a Cu se pueden llevar a cabo simultáneamente, pero en recipientes separados, con la transferencia de electrones a través de un alambre conductor externo.

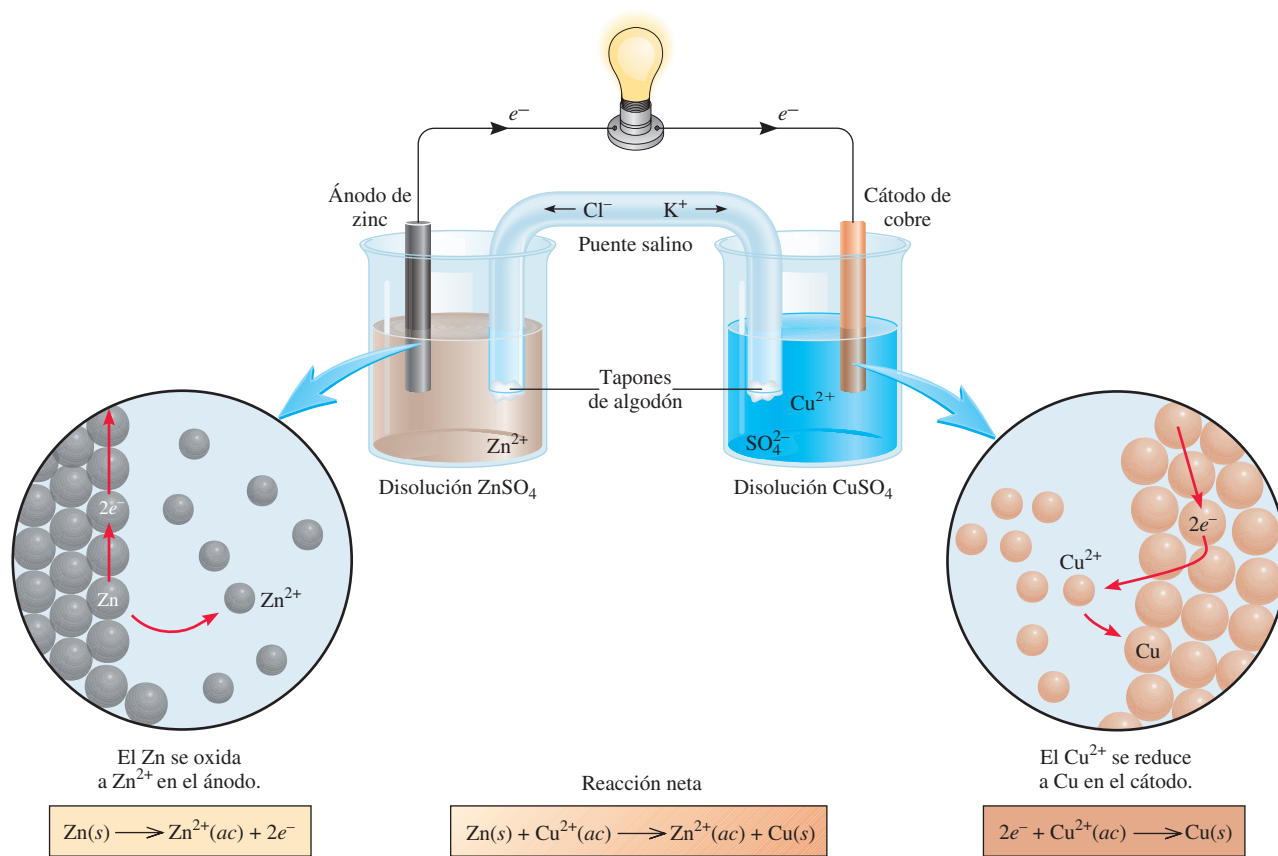



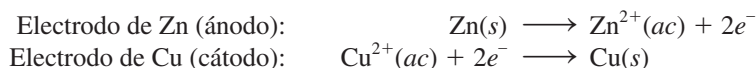
Figura 19.1 Una celda galvánica. El puente salino (un tubo en forma de U invertida), que contiene una disolución de KCl, proporciona un medio eléctricamente conductor entre ambas disoluciones. Las aperturas del tubo en forma de U están tapadas con pedazos de algodón para impedir que la disolución de KCl fluya hacia los contenedores mientras permiten que pasen los aniones y los cationes. Los electrones fluyen externamente del electrodo de Zn (ánodo) al electrodo de Cu (cátodo).

Alfabéticamente un ánodo precede al cátodo y la oxidación a la reducción. Por tanto, el ánodo es donde ocurre la oxidación y el cátodo es donde tiene lugar la reducción.

Las reacciones de semicelda son similares a las semirreacciones que se analizaron con anterioridad.

Las barras de zinc y cobre serían los *electrodos*. Esta distribución particular de electrodos (Zn y Cu) y de disoluciones ($ZnSO_4$ y $CuSO_4$) se conoce como celda de Daniell. En una celda galvánica, el ***ánodo*** es, por definición, *el electrodo en el que se lleva a cabo la oxidación*, y el ***cátodo*** es *el electrodo donde se efectúa la reducción*.

En la celda de Daniell, *las reacciones de oxidación y de reducción en los electrodos*, es decir, las ***reacciones de semicelda***, son:

$$\text{Electrodo de Zn (ánodo):} \quad Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + 2e^-$$
$$\text{Electrodo de Cu (cátodo):} \quad Cu^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$$

Observe que los iones Cu^{2+} reaccionarán directamente con la barra de zinc, a menos que las disoluciones estén separadas:

$$Cu^{2+}(ac) + Zn(s) \longrightarrow Cu(s) + Zn^{2+}(ac)$$

pero no se obtendría trabajo eléctrico útil.

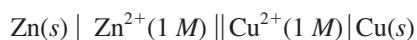
Para completar el circuito eléctrico, las disoluciones se deben conectar mediante un conductor por el que puedan pasar los cationes y aniones desde un compartimiento al otro. Este requisito se cumple con un *puente salino*, que en su forma más simple se trata de un tubo en forma de ∪ invertida lleno con una disolución de un electrólito inerte como KCl o NH_4NO_3, cuyos iones no reaccionarán con los iones de la disolución o con los electrodos (vea la figura 19.1). Durante el curso de la reacción redox global, los electrones fluyen externamente desde el ánodo (electrodo de Zn) hacia el cátodo (electrodo de Cu) a través del alambre conductor y del voltímetro. En la disolución, los cationes (Zn^{2+}, Cu^{2+} y K^+) se mueven hacia el cátodo y los aniones (SO_4^{2-} y Cl^-) se dirigen hacia el ánodo. Sin el puente salino, pronto se acumularían cargas positivas en el compartimiento del ánodo (por la formación de iones Zn^{2+}) y cargas negativas en el del cátodo (cuando parte de los iones Cu^{2+} se reduzcan a Cu), impidiendo que la celda funcione.

La corriente eléctrica fluye del ánodo al cátodo porque existe una diferencia de energía potencial eléctrica entre los electrodos. El flujo de corriente eléctrica es análogo a la caída de agua en una cascada debido a la diferencia de energía potencial gravitacional, o al flujo de gas desde una zona de presión elevada a una de presión baja. Experimentalmente la *diferencia de potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo* se mide en forma experimental con un voltímetro (figura 19.2). El voltaje a través de los electrodos de una celda galvánica se llama

Figura 19.2 Disposición práctica de la celda galvánica descrita en la figura 19.1. Observe que el tubo en forma de U (puente salino) conecta los dos vasos de precipitados. Cuando las concentraciones de $ZnSO_4$ y $CuSO_4$ son 1 molar (1 *M*) a 25ºC, el voltaje de la celda es de 1.10 V. Ninguna corriente fluye entre los electrodos durante una medición de voltaje.

voltaje de la celda o *potencial de la celda*. Otro término común para el voltaje de la celda es ***fuerza electromotriz*** *o* ***fem (E)***, que, a pesar de su nombre, es una medida del voltaje, no de la fuerza. Veremos a continuación que el voltaje de una celda depende no sólo de la naturaleza de los electrodos y de los iones, sino también de las concentraciones iónicas y la temperatura a la que opera la celda.

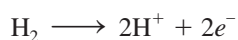
La notación convencional para representar las celdas galvánicas es un *diagrama de celda*. Para la celda de Daniell, que se ilustra en la figura 19.1, y suponiendo que las concentraciones de los iones Zn^{2+} y Cu^{2+} son de 1 *M*, el diagrama de la celda es:

$$\mathrm{Zn}(s)\,|\,\mathrm{Zn}^{2+}(1\,M)\,||\,\mathrm{Cu}^{2+}(1\,M)\,|\,\mathrm{Cu}(s)$$

La línea vertical simple representa los límites de las fases. Por ejemplo, el electrodo de zinc es un sólido y los iones Zn^{2+} (del $ZnSO_4$) están en disolución. Para representar el límite de las fases se traza una línea entre Zn y Zn^{2+}. La doble línea vertical representa el puente salino. Por convención, el ánodo se escribe primero a la izquierda y los demás componentes aparecen en el mismo orden en que se encontrarían al moverse del ánodo al cátodo.

19.3 Potenciales estándar de reducción

Cuando las concentraciones de los iones Cu^{2+} y Zn^{2+} son de 1.0 *M*, encontramos que el voltaje o fem de la celda de Daniell es de 1.10 V a 25°C (vea la figura 19.2). Este voltaje debe tener una relación directa con las reacciones redox, pero ¿cómo? Así como la reacción global de la celda puede considerarse como la suma de dos reacciones de semicelda, es posible tratar la fem medida en la celda como la suma de los potenciales eléctricos en los electrodos de Zn y Cu. Conociendo uno de ellos, el otro se obtiene por sustracción (de 1.10 V). Es imposible medir el potencial de un solo electrodo, pero si arbitrariamente asignamos el valor de cero a un electrodo particular, éste se puede usar para determinar los potenciales relativos de otros electrodos. El electrodo de hidrógeno que se muestra en la figura 19.3 sirve de referencia para este fin. En una disolución de ácido clorhídrico se burbujea gas hidrógeno a 25°C. El electrodo de platino tiene dos funciones: primero, proporciona la superficie en que pueden disociarse las moléculas de hidrógeno:

La elección de una referencia arbitraria para medir el potencial del electrodo es análoga a elegir la superficie del océano como punto de referencia para determinar la altitud, el cual es de 0 m, y después referirse a cualquier altitud terrestre como de cierto número de metros por encima o por debajo del nivel del mar.

$$\mathrm{H_2} \longrightarrow 2\mathrm{H}^+ + 2e^-$$

Segundo, sirve como conductor eléctrico para el circuito externo.

En condiciones de estado estándar (cuando la presión de H_2 es de 1 atm y la concentración de la disolución de HCl es de 1 *M*; vea la tabla 18.2), el potencial para la reducción de H^+ a 25°C se define *exactamente* como cero:

$$2\mathrm{H}^+(1\,M) + 2e^- \longrightarrow \mathrm{H_2}(1\text{ atm}) \qquad E^\circ = 0\text{ V}$$

El exponente "°" denota condiciones de estado estándar, y E° es el ***potencial estándar de reducción***, o *el voltaje en un electrodo asociado con una semirreacción de reducción cuando todos los solutos son de 1 M y todos los gases están a 1 atm*. Así, el potencial estándar de reducción del electrodo de hidrógeno es cero. El electrodo de hidrógeno se conoce como *electrodo estándar de hidrógeno (EEH)*.

El EEH sirve para medir los potenciales de otros electrodos. Por ejemplo, la celda galvánica de la figura 19.4*a*) tiene un electrodo de zinc y un EEH. Aquí, el electrodo de zinc es el ánodo y el EEH es el cátodo. Esto se deduce porque la masa del electrodo de zinc disminuye

Figura 19.3 Electrodo de hidrógeno que opera en condiciones de estado estándar. El gas hidrógeno a 1 atm se burbujea a través de una disolución de HCl 1 *M*. El electrodo de platino es parte del electrodo de hidrógeno.

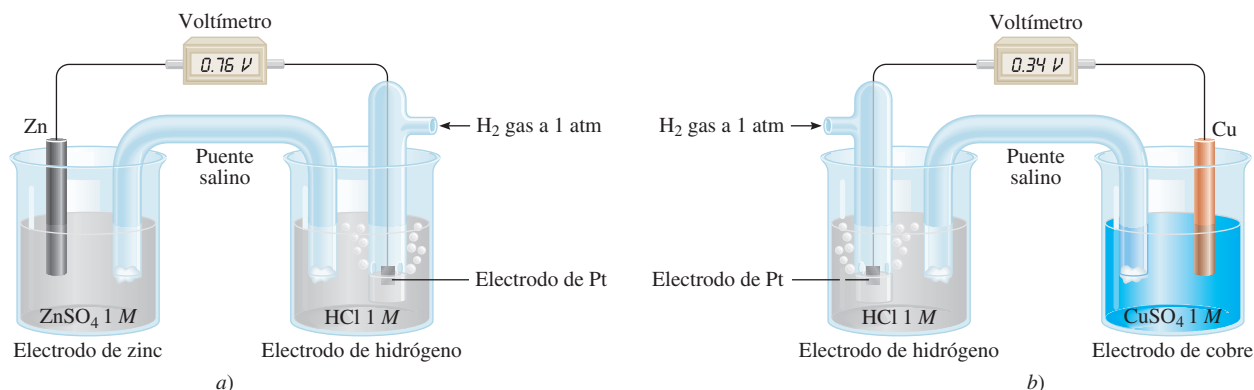
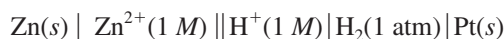



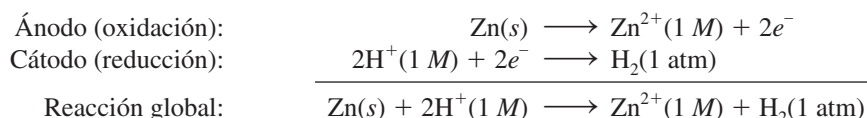
Figura 19.4 *a*) Una celda que está compuesta por un electrodo de zinc y un electrodo de hidrógeno. *b*) Una celda que está compuesta por un electrodo de cobre y un electrodo de hidrógeno. Ambas celdas operan en condiciones de estado estándar. Observe que en *a*) el EEH actúa como el cátodo, pero en *b*) es el ánodo. Como se mencionó en la figura 19.2, ninguna corriente fluye entre los electrodos durante una medición de voltaje.

durante la operación de la celda, que es congruente con la pérdida de zinc hacia la disolución debida a la reacción de oxidación:

$$\mathrm{Zn}(s) \longrightarrow \mathrm{Zn}^{2+}(ac) + 2e^-$$

El diagrama de la celda es:

$$\mathrm{Zn}(s)\,|\,\mathrm{Zn}^{2+}(1\,M)\,||\,\mathrm{H}^+(1\,M)\,|\,\mathrm{H}_2(1\text{ atm})\,|\,\mathrm{Pt}(s)$$

Como ya se dijo, el electrodo de Pt proporciona la superficie en que se lleva a cabo la reducción. Cuando todos los reactivos están en su estado estándar (es decir, el H_2 está a 1 atm y los iones H^+ y Zn^{2+} a 1 *M*), la fem de la celda es de 0.76 V a 25°C. Las reacciones de semicelda se escriben de la forma siguiente:

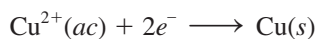
$$\begin{array}{rrcl} \text{Ánodo (oxidación):} & \mathrm{Zn}(s) & \longrightarrow & \mathrm{Zn}^{2+}(1\,M) + 2e^- \\ \text{Cátodo (reducción):} & 2\mathrm{H}^+(1\,M) + 2e^- & \longrightarrow & \mathrm{H}_2(1\text{ atm}) \\ \hline \text{Reacción global:} & \mathrm{Zn}(s) + 2\mathrm{H}^+(1\,M) & \longrightarrow & \mathrm{Zn}^{2+}(1\,M) + \mathrm{H}_2(1\text{ atm}) \end{array}$$

Por convención, la ***fem estándar*** de la celda, E°_{celda}, que resulta de las contribuciones del ánodo y del cátodo, está dada por

$$E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} \tag{19.1}$$

donde *tanto* $E^\circ_{\text{cátodo}}$ como $E^\circ_{\text{ánodo}}$ son los potenciales estándar de reducción de los electrodos. La celda de Zn-EEH la escribimos como

$$E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\mathrm{H^+/H_2}} - E^\circ_{\mathrm{Zn^{2+}/Zn}}$$
$$0.76\text{ V} = 0 - E^\circ_{\mathrm{Zn^{2+}/Zn}}$$

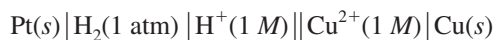
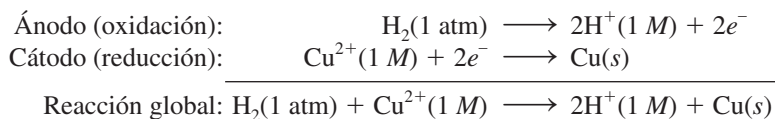
donde el subíndice H^+/H_2 representa $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ y el subíndice Zn^{2+}/Zn representa la reacción $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$. Por tanto, el potencial estándar de reducción del zinc, $E^\circ_{\mathrm{Zn^{2+}/Zn}}$, es de −0.76 V.

El potencial estándar de reducción del cobre se obtiene de la misma manera, con una celda formada por un electrodo de cobre y un EEH [figura 19.4*b*)]. En este caso, el electrodo de cobre es el cátodo, porque aumenta su masa durante la operación de la celda, como predice la reacción de reducción:

$$\mathrm{Cu}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \mathrm{Cu}(s)$$

El diagrama de la celda es:

$$\mathrm{Pt}(s)|\mathrm{H_2}(1\ \mathrm{atm})|\mathrm{H^+}(1\ M)||\mathrm{Cu^{2+}}(1\ M)|\mathrm{Cu}(s)$$

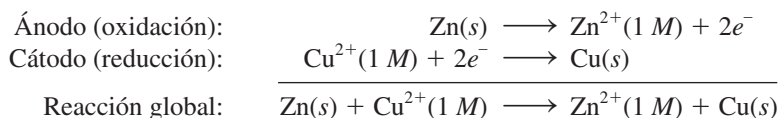
y las reacciones de semicelda son:

$$\begin{array}{lrcl} \text{Ánodo (oxidación):} & \mathrm{H_2}(1\ \mathrm{atm}) & \longrightarrow & 2\mathrm{H^+}(1\ M) + 2e^- \\ \text{Cátodo (reducción):} & \mathrm{Cu^{2+}}(1\ M) + 2e^- & \longrightarrow & \mathrm{Cu}(s) \\ \hline \text{Reacción global:} & \mathrm{H_2}(1\ \mathrm{atm}) + \mathrm{Cu^{2+}}(1\ M) & \longrightarrow & 2\mathrm{H^+}(1\ M) + \mathrm{Cu}(s) \end{array}$$

En condiciones de estado estándar, y a 25°C, la fem de la celda es de 0.34 V, así que escribimos

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{celda}} &= E^\circ_{\text{catódo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} \\ 0.34\ \mathrm{V} &= E^\circ_{\mathrm{Cu^{2+}/Cu}} - E^\circ_{\mathrm{H^+/H_2}} \\ &= E^\circ_{\mathrm{Cu^{2+}/Cu}} - 0 \end{aligned}$$

En este caso, el potencial estándar de reducción del cobre, $E^\circ_{\mathrm{Cu^{2+}/Cu}}$, es de 0.34 V, donde el subíndice representa la reacción $\mathrm{Cu^{2+}} + 2e^- \rightarrow \mathrm{Cu}$.

Para la celda de Daniell representada en la figura 19.1, ahora podemos escribir:

$$\begin{array}{lrcl} \text{Ánodo (oxidación):} & \mathrm{Zn}(s) & \longrightarrow & \mathrm{Zn^{2+}}(1\ M) + 2e^- \\ \text{Cátodo (reducción):} & \mathrm{Cu^{2+}}(1\ M) + 2e^- & \longrightarrow & \mathrm{Cu}(s) \\ \hline \text{Reacción global:} & \mathrm{Zn}(s) + \mathrm{Cu^{2+}}(1\ M) & \longrightarrow & \mathrm{Zn^{2+}}(1\ M) + \mathrm{Cu}(s) \end{array}$$

La fem de la celda es:

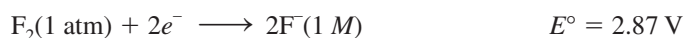
$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{celda}} &= E^\circ_{\text{catódo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} \\ &= E^\circ_{\mathrm{Cu^{2+}/Cu}} - E^\circ_{\mathrm{Zn^{2+}/Zn}} \\ &= 0.34\ \mathrm{V} - (-0.76\ \mathrm{V}) \\ &= 1.10\ \mathrm{V} \end{aligned}$$

Como en el caso de ΔG° (página 818) podemos utilizar el signo E° para predecir el alcance de una reacción redox. Un E° positivo significa que la reacción redox favorecerá la formación de productos en el equilibrio. Por el contrario, un E° negativo significa que se formarán más reactivos que productos en el equilibrio. Más adelante en este capítulo estudiaremos la relación entre E°_{celda}, ΔG° y K.

Los potenciales estándar de reducción de varias reacciones de semicelda se dan en la tabla 19.1. Por definición, el E° del EEH tiene un valor de 0.00 V. Por debajo del EEH aumentan los potenciales estándar de reducción negativos, y por arriba de él aumentan los potenciales estándar de reducción positivos. En los cálculos es importante entender los siguientes puntos acerca de esta tabla:

La serie de actividad en la figura 4.16 está basada en los datos proporcionados en la tabla 19.1.

1. Los valores de E° se aplican a las reacciones de semicelda que se leen de izquierda a derecha.
2. Cuanto más positivo sea el E°, mayor será la tendencia de la sustancia a reducirse. Por ejemplo, el E° de la reacción de semicelda

$$\mathrm{F_2}(1\ \mathrm{atm}) + 2e^- \longrightarrow 2\mathrm{F^-}(1\ M) \qquad E^\circ = 2.87\ \mathrm{V}$$

es el valor de E° positivo más alto de todas las reacciones de semicelda. Así que el F_2 es el agente oxidante *más fuerte*, porque es el que tiene la mayor tendencia a reducirse. En el otro extremo se encuentra la reacción

$$\mathrm{Li^+}(1\ M) + e^- \longrightarrow \mathrm{Li}(s) \qquad E^\circ = -3.05\ \mathrm{V}$$

TABLA 19.1 Potenciales estándar de reducción a 25°C*

Semirreacción	E°(V)
$F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(ac)$	+2.87
$O_3(g) + 2H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow O_2(g) + H_2O$	+2.07
$Co^{3+}(ac) + e^- \longrightarrow Co^{2+}(ac)$	+1.82
$H_2O_2(ac) + 2H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow 2H_2O$	+1.77
$PbO_2(s) + 4H^+(ac) + SO_4^{2-}(ac) + 2e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O$	+1.70
$Ce^{4+}(ac) + e^- \longrightarrow Ce^{3+}(ac)$	+1.61
$MnO_4^-(ac) + 8H^+(ac) + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + 4H_2O$	+1.51
$Au^{3+}(ac) + 3e^- \longrightarrow Au(s)$	+1.50
$Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(ac)$	+1.36
$Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14H^+(ac) + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+}(ac) + 7H_2O$	+1.33
$MnO_2(s) + 4H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + 2H_2O$	+1.23
$O_2(g) + 4H^+(ac) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$	+1.23
$Br_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(ac)$	+1.07
$NO_3^-(ac) + 4H^+(ac) + 3e^- \longrightarrow NO(g) + 2H_2O$	+0.96
$2Hg^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Hg_2^{2+}(ac)$	+0.92
$Hg_2^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow 2Hg(l)$	+0.85
$Ag^+(ac) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	+0.80
$Fe^{3+}(ac) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(ac)$	+0.77
$O_2(g) + 2H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow H_2O_2(ac)$	+0.68
$MnO_4^-(ac) + 2H_2O + 3e^- \longrightarrow MnO_2(s) + 4OH^-(ac)$	+0.59
$I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(ac)$	+0.53
$O_2(g) + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(ac)$	+0.40
$Cu^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$	+0.34
$AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(ac)$	+0.22
$SO_4^{2-}(ac) + 4H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow SO_2(g) + 2H_2O$	+0.20
$Cu^{2+}(ac) + e^- \longrightarrow Cu^+(ac)$	+0.15
$Sn^{4+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Sn^{2+}(ac)$	+0.13
$2H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$	0.00
$Pb^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Pb(s)$	−0.13
$Sn^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Sn(s)$	−0.14
$Ni^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Ni(s)$	−0.25
$Co^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Co(s)$	−0.28
$PbSO_4(s) + 2e^- \longrightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}(ac)$	−0.31
$Cd^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Cd(s)$	−0.40
$Fe^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Fe(s)$	−0.44
$Cr^{3+}(ac) + 3e^- \longrightarrow Cr(s)$	−0.74
$Zn^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$	−0.76
$2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(ac)$	−0.83
$Mn^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Mn(s)$	−1.18
$Al^{3+}(ac) + 3e^- \longrightarrow Al(s)$	−1.66
$Be^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Be(s)$	−1.85
$Mg^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Mg(s)$	−2.37
$Na^+(ac) + e^- \longrightarrow Na(s)$	−2.71
$Ca^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Ca(s)$	−2.87
$Sr^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Sr(s)$	−2.89
$Ba^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Ba(s)$	−2.90
$K^+(ac) + e^- \longrightarrow K(s)$	−2.93
$Li^+(ac) + e^- \longrightarrow Li(s)$	−3.05

Fuerza creciente como agente oxidante (↑)

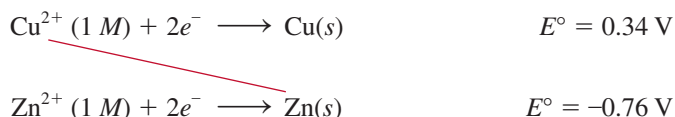
Fuerza creciente como agente reductor (↓)

* Para todas las semirreacciones, la concentración es de 1 M para las especies disueltas, y la presión para los gases es de 1 atm. Éstos son los valores de estado estándar.

que tiene el valor de $E°$ más negativo. Así, el Li^+ es el agente oxidante *más débil*, porque es la especie más difícil de reducir. Puesto de otro modo, decimos que el F^- es el agente reductor más débil y el Li metálico es el agente reductor más fuerte. En condiciones de estado estándar, la fuerza de los agentes oxidantes (las especies que están del lado izquierdo de las semirreacciones en la tabla 19.1) aumenta de abajo hacia arriba, y la de los agentes reductores (las especies que están al lado derecho de las semirreacciones) aumenta de arriba hacia abajo.

3. Las reacciones de semicelda son reversibles. Dependiendo de las condiciones, cualquier electrodo puede actuar como cátodo o como ánodo. Antes vimos que el EEH es el cátodo (el H^+ se reduce a H_2) cuando se acopla con zinc en una celda, y se convierte en el ánodo de la celda (el H_2 se oxida a H^+) cuando está frente al cobre.
4. En condiciones de estado estándar, cualquier especie a la izquierda en una reacción de semicelda dada reaccionará en forma espontánea con la especie que esté a la derecha en cualquier reacción de semicelda que se ubique *por debajo* de ella en la tabla 19.1. Este principio se llama a veces *regla de las diagonales*. En la celda galvánica de Daniell

$$Cu^{2+}(1\,M) + 2e^- \longrightarrow Cu(s) \qquad E° = 0.34\text{ V}$$

$$Zn^{2+}(1\,M) + 2e^- \longrightarrow Zn(s) \qquad E° = -0.76\text{ V}$$

La línea diagonal roja muestra que Cu^{2+} es el agente oxidante y Zn es el agente reductor.

Podemos observar que la sustancia que está a la izquierda en la primera reacción de semicelda es el Cu^{2+}, y la sustancia que está a la derecha en la segunda reacción de semicelda es el Zn. Por consiguiente, como vimos antes, el Zn reducirá espontáneamente al Cu^{2+} para formar Zn^{2+} y Cu.

5. El cambio en los coeficientes estequiométricos de una reacción de semicelda *no* afecta el valor de $E°$ porque los potenciales de electrodo son propiedades intensivas. Esto significa que el valor de $E°$ no se modifica por el tamaño de los electrodos o por la cantidad de disolución. Por ejemplo,

$$I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(1\,M) \qquad E° = 0.53\text{ V}$$

pero el $E°$ no cambia si la semirreacción se multiplica por dos:

$$2I_2(s) + 4e^- \longrightarrow 4I^-(1\,M) \qquad E° = 0.53\text{ V}$$

6. Al igual que ΔH, ΔG y ΔS, el signo de $E°$ cambia cuando se invierte la reacción, pero su magnitud permanece igual.

Como se muestra en los ejemplos 19.2 y 19.3, la tabla 19.1 permite predecir el resultado de las reacciones redox en condiciones de estado estándar, ya sea que se lleven a cabo en una celda galvánica, donde los agentes oxidante y reductor están físicamente separados, o en un vaso de precipitados, donde los reactivos están mezclados.

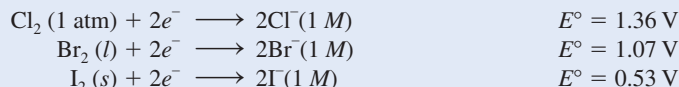
EJEMPLO 19.2

Prediga lo que sucederá si se añade bromo molecular (Br_2) a una disolución que contenga NaCl y NaI a 25°C. Suponga que todas las especies están en su estado estándar.

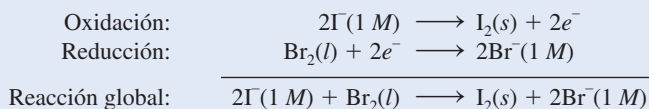
Estrategia Para predecir cuál reacción redox se llevará a cabo debemos comparar los potenciales estándar de reducción de Cl_2, Br_2 e I_2 y aplicar la regla de las diagonales.

(*continúa*)

Solución Con base en la tabla 19.1 escribimos los potenciales estándar de reducción como sigue:

$$Cl_2\ (1\ atm) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(1\ M) \qquad E° = 1.36\ V$$
$$Br_2\ (l) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(1\ M) \qquad E° = 1.07\ V$$
$$I_2\ (s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(1\ M) \qquad E° = 0.53\ V$$

Aplicando la regla de las diagonales, podemos ver que el Br_2 oxidará al I^-, pero no al Cl^-; por tanto, la única reacción redox que ocurrirá en condiciones de estado estándar es:

$$\text{Oxidación:} \quad 2I^-(1\ M) \longrightarrow I_2(s) + 2e^-$$
$$\text{Reducción:} \quad Br_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(1\ M)$$
$$\text{Reacción global:} \quad 2I^-(1\ M) + Br_2(l) \longrightarrow I_2(s) + 2Br^-(1\ M)$$

Problemas similares: 19.14, 19.17.

Verificación Esta conclusión la podemos confirmar calculando $E°_{celda}$. Inténtelo. Observe que los iones Na^+ son inertes y no intervienen en la reacción redox.

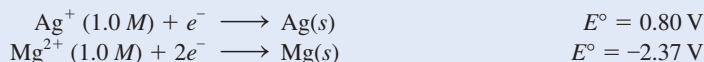
Ejercicio de práctica ¿El Sn puede reducir al $Zn^{2+}(ac)$ en condiciones de estado estándar?

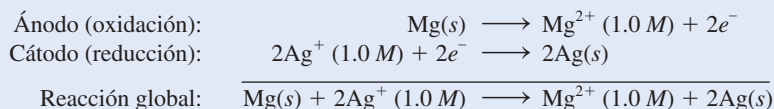
EJEMPLO 19.3

Una celda galvánica se compone de un electrodo de Mg en una disolución de $Mg(NO_3)_2$ 1.0 *M* y un electrodo de Ag en una disolución de $AgNO_3$ 1.0 *M*. Calcule la fem estándar de esta celda galvánica a 25°C.

Estrategia A primera vista quizá no sea muy claro cómo asignar los electrodos en la celda galvánica. Con base en la tabla 19.1 escribimos los potenciales estándar de reducción de Ag y Mg y aplicamos la regla de las diagonales para determinar cuál es el ánodo y cuál el cátodo.

Solución Los potenciales estándar de reducción son:

$$Ag^+\ (1.0\ M) + e^- \longrightarrow Ag(s) \qquad E° = 0.80\ V$$
$$Mg^{2+}\ (1.0\ M) + 2e^- \longrightarrow Mg(s) \qquad E° = -2.37\ V$$

Al aplicar la regla de las diagonales podemos observar que Ag^+ oxidará a Mg:

$$\text{Ánodo (oxidación):} \quad Mg(s) \longrightarrow Mg^{2+}\ (1.0\ M) + 2e^-$$
$$\text{Cátodo (reducción):} \quad 2Ag^+\ (1.0\ M) + 2e^- \longrightarrow 2Ag(s)$$
$$\text{Reacción global:} \quad Mg(s) + 2Ag^+\ (1.0\ M) \longrightarrow Mg^{2+}\ (1.0\ M) + 2Ag(s)$$

Observe que la reacción de reducción del Ag^+ se multiplicó por dos para balancear la ecuación global. Esto es válido porque, al ser $E°$ una propiedad intensiva, su valor no se modifica con este procedimiento. La fem de la celda se calcula por medio de la ecuación (19.1) y la tabla 19.1:

$$\begin{aligned} E°_{celda} &= E°_{cátodo} - E°_{ánodo} \\ &= E°_{Ag^+/Ag} - E°_{Mg^{2+}/Mg} \\ &= 0.80\ V - (-2.37\ V) \\ &= 3.17\ V \end{aligned}$$

Problemas similares: 19.11, 19.12.

Verificación El valor positivo de $E°$ indica que la reacción global de la celda está favorecida tal como se encuentra escrita.

Ejercicio de práctica ¿Cuál es la fem estándar de una celda galvánica compuesta de un electrodo de Cd en una disolución de $Cd(NO_3)_2$ 1.0 *M* y un electrodo de Cr en una disolución de $Cr(NO_3)_3$ 1.0 *M* a 25°C?

Revisión de conceptos

¿Cuál de los siguientes metales reaccionará con (es decir, será oxidado por) HNO_3, pero no con HCl: Cu, Zn, Ag?

19.4 Termodinámica de las reacciones redox

El siguiente paso es ver cómo se relaciona E°_{celda} con algunas cantidades termodinámicas, como ΔG° y K. En una celda galvánica, la energía química se transforma en energía eléctrica para hacer trabajo eléctrico como hacer funcionar un motor eléctrico. La energía eléctrica, en este caso, es el producto de la fem de la celda por la carga eléctrica total (en coulombs) que pasa a través de la celda:

$$\begin{aligned} \text{energía eléctrica} &= \text{volts} \times \text{coulombs} \\ &= \text{joules} \end{aligned}$$

La igualdad significa que

$$1\ \text{J} = 1\ \text{C} \times 1\ \text{V}$$

La carga total está determinada por el número de electrones que atraviesa la celda, así que tenemos

$$\text{carga total} = \text{número de } e^- \times \text{carga de un } e^-$$

En general, es más conveniente expresar la carga total en cantidades molares. La carga eléctrica de un mol de electrones se denomina ***constante de Faraday (F)***, en honor al químico y físico inglés Michael Faraday,[1] donde

$$\begin{aligned} 1\ F &= 6.022 \times 10^{23}\ e^-/\text{mol } e^- \times 1.602 \times 10^{-19}\ \text{C}/e^- \\ &= 9.647 \times 10^{4}\ \text{C/mol } e^- \end{aligned}$$

En la mayoría de los cálculos, redondeamos la constante de Faraday a 96 500C/mol e^-.

Por tanto, la carga total ahora se puede expresar como nF, donde n es el número de moles de electrones intercambiado entre el agente oxidante y el agente reductor en la ecuación redox general para el proceso electroquímico.

La fem medida (E_{celda}) es el voltaje *máximo* que la celda puede alcanzar. Por tanto, el trabajo eléctrico hecho w_{ele}, que es el trabajo máximo que se puede hacer ($w_{máx}$), está dado por el producto de la carga total y la fem de la celda:

$$w_{máx} = w_{ele} = -nFE_{celda}$$

El signo negativo indica que el trabajo eléctrico lo realiza el sistema (celda galvánica) sobre los alrededores. En el capítulo 18 definimos la energía libre como la energía disponible para hacer trabajo. En específico, el cambio en la energía libre (ΔG) representa la cantidad máxima de trabajo útil que se puede obtener de una reacción:

La convención de los signos para el trabajo eléctrico es la misma que para el trabajo *P-V*, analizado en la sección 6.3.

$$\Delta G = w_{máx} = w_{ele}$$

[1] Michael Faraday (1791-1867). Químico y físico inglés. Faraday es considerado por muchos como el más grande científico experimental del siglo XIX. Comenzó como aprendiz de encuadernador a la edad de 13 años, pero su interés en la ciencia surgió a raíz de la lectura de un libro de química. Faraday inventó el motor eléctrico y fue la primera persona en demostrar el principio que gobierna los generadores eléctricos. Además de realizar notables contribuciones al campo de la electricidad y el magnetismo, Faraday trabajó en actividades ópticas, y descubrió y dio nombre al benceno.

Por tanto, podemos escribir

$$\Delta G = -nFE_{\text{celda}} \tag{19.2}$$

Para una reacción espontánea, ΔG es negativo. Debido a que tanto n como F son cantidades positivas, se desprende que E_{celda} debe ser positiva. Para las reacciones en que sus reactivos y productos están en sus estados estándar (1 *M* o 1 atm), la ecuación (19.2) se convierte en

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{\text{celda}} \tag{19.3}$$

Ahora podemos relacionar E°_{celda} con la constante de equilibrio (K) para una reacción redox. En la sección 18.5 observamos que el cambio de la energía libre estándar ΔG° para una reacción se relaciona con su constante de equilibrio como se muestra a continuación [véase ecuación (18.4)]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

Si combinamos las ecuaciones (18.14) y (19.3), obtenemos

$$-nFE^\circ_{\text{celda}} = -RT \text{ In } K$$

Resolviendo el E°_{celda}

$$E^\circ_{\text{celda}} = \frac{RT}{nF} \ln K \tag{19.4}$$

En los cálculos que incluyen F a veces omitimos el símbolo e^-.

Cuando $T = 298$ K, la ecuación (19.4) se simplifica sustituyendo los valores de R y F:

$$E^\circ_{\text{celda}} = \frac{(8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K})}{n(96\ 500 \text{ J/V} \cdot \text{mol})} \ln K$$

o

$$E^\circ_{\text{celda}} = \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln K \tag{19.5}$$

Alternativamente, la ecuación (19.5) puede ser escrita utilizando el logaritmo base 10 de K:

$$E^\circ_{\text{celda}} = \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log K \tag{19.6}$$

Por tanto, si se conoce cualquiera de las tres cantidades ΔG°, K o E°_{celda}, es posible calcular las otras dos con las ecuaciones (18.14), (19.3) o (19.4), como se muestra en la figura 19.5. En la tabla 19.2 se resumen las relaciones entre ΔG°, K y E°_{celda}, que permiten establecer la espontaneidad de una reacción redox. Para simplificar, a veces omitimos el subíndice "celda" en las expresiones E° y E.

En los ejemplos 19.4 y 19.5 se aplican las ecuaciones (19.3) y (19.5).

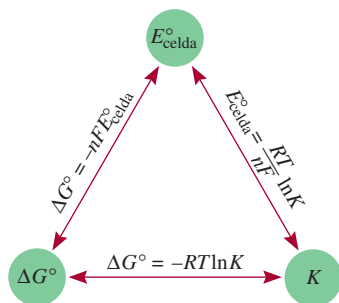
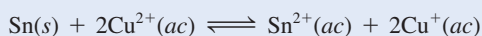



Figura 19.5 Relaciones entre E°_{celda}, K y ΔG°.

EJEMPLO 19.4

Calcule la constante de equilibrio de la reacción siguiente a 25°C:

$$Sn(s) + 2Cu^{2+}(ac) \rightleftharpoons Sn^{2+}(ac) + 2Cu^{+}(ac)$$

Estrategia La relación entre la constante de equilibrio K y la fem estándar está dada por la ecuación (19.5): $E^\circ_{\text{celda}} = (0.0257 \text{ V}/n)\ln K$. Por ende, si podemos determinar la fem estándar,

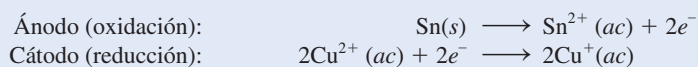
(continúa)

TABLA 19.2 Relaciones entre $\Delta G°$, K y $E°_{celda}$

$\Delta G°$	K	$E°_{celda}$	Reacción en condiciones de estado estándar
Negativo	>1	Positivo	Se favorece la formación de productos
0	=1	0	Reactivos y productos son igualmente favorecidos
Positivo	<1	Negativo	Se favorece la formación de reactivos

podremos calcular la constante de equilibrio. Podemos determinar el valor de $E°_{celda}$ a partir una celda galvánica hipotética compuesta por los pares Sn^{2+}/Sn y Cu^{2+}/Cu^{+} considerando los potenciales estándar de reducción en la tabla 19.1.

Solución Las reacciones de semicelda son:

$$\text{Ánodo (oxidación):} \quad Sn(s) \longrightarrow Sn^{2+}(ac) + 2e^-$$
$$\text{Cátodo (reducción):} \quad 2Cu^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow 2Cu^{+}(ac)$$

$$\begin{aligned} E°_{celda} &= E°_{cátodo} - E°_{ánodo} \\ &= E°_{Cu^{2+}/Cu^{+}} - E°_{Sn^{2+}/Sn} \\ &= 0.15\ V - (-0.14\ V) \\ &= 0.29\ V \end{aligned}$$

La ecuación (19.5) se puede expresar como

$$\ln K = \frac{nE°}{0.0257\ V}$$

En la reacción global encontramos que $n = 2$; por tanto,

$$\ln K = \frac{(2)(0.29\ V)}{0.0257\ V} = 22.6$$

$$K = e^{22.6} = 7 \times 10^9$$

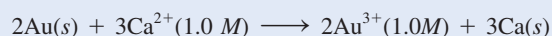
Problemas similares: 19.21, 19.22.

Ejercicio de práctica Calcule la constante de equilibrio de la siguiente reacción a 25°C:

$$Fe^{2+}(ac) + 2Ag(s) \rightleftharpoons Fe(s) + 2Ag^{+}(ac)$$

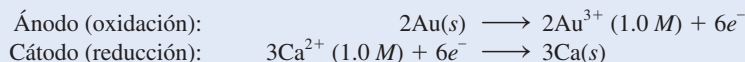
EJEMPLO 19.5

Calcule el cambio de energía libre estándar para la siguiente reacción a 25°C:

$$2Au(s) + 3Ca^{2+}(1.0\ M) \longrightarrow 2Au^{3+}(1.0M) + 3Ca(s)$$

Estrategia La relación entre el cambio de energía libre estándar y la fem estándar de la celda está dada por la ecuación (19.3): $\Delta G° = -nFE°_{celda}$. Por tanto, si podemos determinar el $E°_{celda}$, podemos calcular $\Delta G°$. Podemos determinar el $E°_{celda}$ de una celda galvánica hipotética formada por dos pares (Au^{3+}/Au y Ca^{2+}/Ca) con base en los potenciales estándar de reducción en la tabla 19.1.

(*continúa*)

Solución Las reacciones de semicelda son:

$$\text{Ánodo (oxidación):} \qquad 2Au(s) \longrightarrow 2Au^{3+}\ (1.0\ M) + 6e^-$$
$$\text{Cátodo (reducción):} \qquad 3Ca^{2+}\ (1.0\ M) + 6e^- \longrightarrow 3Ca(s)$$

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{celda}} &= E^\circ_{\text{catódo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} \\ &= E^\circ_{Ca^{2+}/Ca} - E^\circ_{Au^{3+}/Au} \\ &= -2.87\ \text{V} - 1.50\ \text{V} \\ &= -4.37\ \text{V} \end{aligned}$$

Ahora utilizamos la ecuación (19.3):

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

La reacción global muestra que $n = 6$, así que

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= -(6)(96\ 500\ \text{J/V} \cdot \text{mol})(-4.37\ \text{V}) \\ &= 2.53 \times 10^6\ \text{J/mol} \\ &= 2.53 \times 10^3\ \text{kJ/mol} \end{aligned}$$

Verificación A partir del alto valor positivo de ΔG° se concluye que la reacción está favorecida hacia los reactivos en el equilibrio. El resultado es congruente con el hecho de que E° para la celda galvánica es negativo.

Problema similar: 19.24.

Ejercicio de práctica Calcule el ΔG° de la siguiente reacción a 25°C:

$$2Al^{3+}(ac) + 3Mg(s) \rightleftharpoons 2Al(s) + 3Mg^{2+}(ac)$$

Revisión de conceptos

Compare la facilidad para medir electroquímicamente la constante de equilibrio de una reacción con los medios químicos en general [véase la ecuación (18.14)].

19.5 Efecto de la concentración sobre la fem de la celda

Hasta ahora hemos enfocado la discusión en las reacciones redox en que los reactivos y productos están en sus estados estándar, pero a menudo es difícil, y a veces imposible, mantener estas condiciones. No obstante, existe una relación matemática entre la fem de una celda y la concentración de reactivos y productos de una reacción redox en condiciones que no corresponden al estado estándar. Esta ecuación se desarrolla a continuación.

La ecuación de Nernst

Considere una reacción redox del tipo

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

De la ecuación (18.13)

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

Puesto que $\Delta G = -nFE$ y $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$, la ecuación anterior se expresa como

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln Q$$

Dividiendo la ecuación entre $-nF$ obtenemos

$$E = E° - \frac{RT}{nF} \ln Q \qquad (19.7)$$

donde Q es el cociente de la reacción (vea la sección 14.4). La ecuación (19.7) se conoce como ***ecuación de Nernst***.[2] A 298 K, la ecuación se expresa como

Observe que la ecuación de Nernst se usa para calcular el voltaje de la celda bajo condiciones no estándar.

$$E = E° - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln Q \qquad (19.8)$$

o, empleando el logaritmo en base 10 de Q, la ecuación (19.8) quedaría expresada como:

$$E = E° - \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log Q \qquad (19.9)$$

Durante el funcionamiento de la celda galvánica, los electrones fluyen del ánodo al cátodo, lo que da por resultado la formación de los productos y una disminución en la concentración de los reactivos. Así, aumenta Q, lo cual significa que E disminuye. Finalmente, la celda logra el equilibrio. En el equilibrio no hay transferencia neta de electrones, de modo que $E = 0$ y $Q = K$, donde K es la constante de equilibrio.

La ecuación de Nernst permite calcular E en función de las concentraciones de los reactivos y los productos en una reacción redox. Por ejemplo, para la celda de Daniell de la figura 19.1

$$\text{Zn}(s) + \text{Cu}^{2+}(ac) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(ac) + \text{Cu}(s)$$

La ecuación de Nernst para esta celda a 25°C se escribe como

$$E = 1.10 \text{ V} - \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

Recuerde que las concentraciones de los sólidos puros (y líquidos puros) no aparecen en la expresión para el Q.

Si el cociente $[Zn^{2+}]/[Cu^{2+}]$ es menor a 1, el ln $([Zn^{2+}]/[Cu^{2+}])$ será un número negativo, y el segundo término del lado derecho de la ecuación anterior será positivo. En esta condición, E es mayor que la fem estándar, $E°$. Si el cociente es mayor a 1, E será menor que $E°$.

El ejemplo 19.6 muestra el uso de la ecuación de Nernst.

EJEMPLO 19.6

Prediga si la siguiente reacción procederá espontáneamente a 298 K tal como está escrita:

$$\text{Co}(s) + \text{Fe}^{2+}(ac) \longrightarrow \text{Co}^{2+}(ac) + \text{Fe}(s)$$

dado que $[Co^{2+}] = 0.15\ M$ y $[Fe^{2+}] = 0.68\ M$.

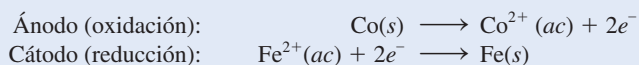
Estrategia Como la reacción no se lleva a cabo en condiciones de estado estándar (las concentraciones no son de 1 M), necesitamos utilizar la ecuación de Nernst [ecuación (19.8)] para calcular la fem (E) de una celda galvánica hipotética y determinar la espontaneidad de la

(*continúa*)

[2] Walter Hermann Nernst (1864-1941). Químico y físico alemán. El trabajo de Nernst se basó principalmente en la disolución electrolítica y en la termodinámica. También inventó un piano eléctrico. Se le concedió el premio Nobel de Química en 1920 por su contribución al estudio de la termodinámica.

reacción. La fem estándar ($E°$) se puede calcular por medio de los potenciales estándar de reducción de la tabla 19.1. Recuerde que los sólidos no aparecen en el término del cociente de la reacción (Q) en la ecuación de Nernst. Observe que por mol de reacción se transfieren 2 moles de electrones, es decir, $n = 2$.

Solución Las reacciones de semicelda son:

$$\text{Ánodo (oxidación):} \quad Co(s) \longrightarrow Co^{2+}(ac) + 2e^-$$
$$\text{Cátodo (reducción):} \quad Fe^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Fe(s)$$

$$\begin{aligned} E°_{celda} &= E°_{cátodo} - E°_{ánodo} \\ &= E°_{Fe^{2+}/Fe} - E°_{Co^{2+}/Co} \\ &= -0.44 \text{ V} - (-0.28 \text{ V}) \\ &= -0.16 \text{ V} \end{aligned}$$

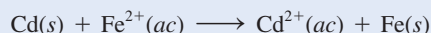
De la ecuación (19.8) escribimos

$$\begin{aligned} E &= E° - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln Q \\ &= E° - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln \frac{[Co^{2+}]}{[Fe^{2+}]} \\ &= -0.16 \text{ V} - \frac{0.0257 \text{ V}}{2} \ln \frac{0.15}{0.68} \\ &= -0.16 \text{ V} + 0.019 \text{ V} \\ &= -0.14 \text{ V} \end{aligned}$$

Dado que E es negativo, la reacción es no espontánea en la dirección descrita.

Problemas similares: 19.29, 19.30.

Ejercicio de práctica La siguiente reacción ¿procederá espontáneamente a 25°C, dado que $[Fe^{2+}] = 0.60\ M$ y $[Cd^{2+}] = 0.010\ M$?

$$Cd(s) + Fe^{2+}(ac) \longrightarrow Cd^{2+}(ac) + Fe(s)$$

Ahora suponga que queremos determinar la proporción de $[Co^{2+}]$ a $[Fe^{2+}]$ para que la reacción del ejemplo 19.6 se lleve a cabo espontáneamente. De la ecuación (19.8):

$$E = E° - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln Q$$

Cuando $E = 0$, $Q = K$.

El valor de E se iguala a cero, que corresponde a la condición de equilibrio.

$$\begin{aligned} 0 &= -0.16 \text{ V} - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln \frac{[Co^{2+}]}{[Fe^{2+}]} \\ \ln \frac{[Co^{2+}]}{[Fe^{2+}]} &= -12.5 \\ \frac{[Co^{2+}]}{[Fe^{2+}]} &= e^{-12.5} = K \end{aligned}$$

o

$$K = 4 \times 10^{-6}$$

Así, para que la reacción sea espontánea, la proporción $[Co^{2+}]/[Fe^{2+}]$ debe ser menor a 4×10^{-6}, de manera que E se vuelva positivo.

Como se muestra en el ejemplo 19.7, si en la reacción de la celda participan gases, sus concentraciones deben expresarse en atm.

EJEMPLO 19.7

Considere la celda galvánica que se muestra en la figura 19.4*a*). En cierto experimento, se encontró que la fem (E) de la celda era de 0.54 V a 25°C. Suponga que $[Zn^{2+}] = 1.0\ M$ y $P_{H_2} = 1.0$ atm. Calcule la concentración molar de H^+.

Estrategia La ecuación que relaciona la fem estándar con la fem no estándar es la ecuación de Nernst. La reacción global de la celda es

$$Zn(s) + 2H^+(?\ M) \longrightarrow Zn^{2+}(1.0\ M) + H_2(1.0\ \text{atm})$$

Dada la fem de la celda (E), aplicamos la ecuación de Nernst para resolver $[H^+]$. Observe que se transfieren 2 moles de electrones por mol de reacción, es decir, $n = 2$.

Solución Como vimos antes (pág. 844), la fem estándar ($E°$) para la celda es de 0.76 V. Con base en la ecuación (19.8) escribimos

$$E = E° - \frac{0.0257\ \text{V}}{n} \ln Q$$

$$= E° - \frac{0.0257\ \text{V}}{n} \ln \frac{[Zn^{2+}]P_{H_2}}{[H^+]^2}$$

$$0.54\ \text{V} = -0.76\ \text{V} - \frac{0.0257\ \text{V}}{2} \ln \frac{(1.0)(1.0)}{[H^+]^2}$$

$$-0.22\ \text{V} = -\frac{0.0257\ \text{V}}{2} \ln \frac{1}{[H^+]^2}$$

$$17.1 = \ln \frac{1}{[H^+]^2}$$

$$e^{17.1} = \frac{1}{[H^+]^2}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{1}{3 \times 10^7}} = 2 \times 10^{-4}\ M$$

Las concentraciones en Q están divididas entre su valor de estado estándar de 1 M y las presiones están divididas entre 1 atm.

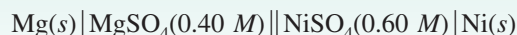
Verificación El hecho de que el valor de la fem (E) de estado no estándar se proporcione en el problema significa que no todas las especies reactivas se encuentran en sus concentraciones de estado estándar. Así, debido a que los iones Zn^{2+} y el gas H_2 están en sus estados estándar, $[H^+]$ no es de 1 M.

Problema similar: 19.32.

Ejercicio de práctica ¿Cuál es la fem de una celda galvánica compuesta por una semicelda de Cd^{2+}/Cd y por una semicelda de $Pt/H^+/H_2$, si $[Cd^{2+}] = 0.20\ M$, $[H^+] = 0.16\ M$ y $P_{H_2} = 0.80$ atm?

Revisión de conceptos

Considere el siguiente diagrama de una celda:

$$Mg(s)|MgSO_4(0.40\ M)||NiSO_4(0.60\ M)|Ni(s)$$

Calcule el voltaje de la celda a 25°C. ¿Cómo cambia el voltaje de la celda cuando *a*) $[Mg^{2+}]$ disminuye por un factor de 4 y *b*) $[Ni^{2+}]$ disminuye por un factor de 3?

En el ejemplo 19.7 se mostró que una celda galvánica donde participan iones H^+ en la reacción de celda puede servir para medir $[H^+]$ o el pH. El potenciómetro descrito en la sección 15.3 se basa en este principio. Sin embargo, el electrodo de hidrógeno (vea figura 19.3) normalmente no se emplea en el laboratorio debido a que su uso es poco práctico. En su lugar se utiliza un *electrodo de vidrio*, mostrado en la figura 19.6. El electrodo está compuesto por

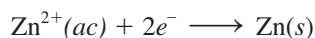
Figura 19.6 Electrodo de vidrio que se utiliza junto con un electrodo de referencia en un potenciómetro.

una membrana de vidrio muy delgada permeable a los iones H^+. Se sumerge un cable de plata recubierto con cloruro de plata en una disolución de ácido clorhídrico diluido. Cuando el electrodo se coloca en una disolución cuyo pH difiere del de la disolución interior, la diferencia de potencial que se desarrolla entre ambos lados de la membrana se puede rastrear mediante un electrodo de referencia. La fem de la celda compuesta por el electrodo de vidrio y el electrodo de referencia se mide mediante un voltímetro calibrado en unidades de pH.

Celdas de concentración

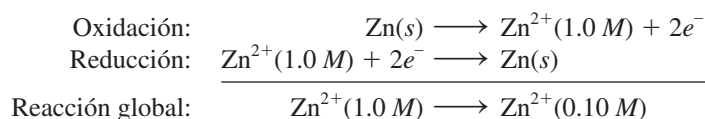
Como el potencial de electrodo depende de las concentraciones de los iones, es factible construir una celda galvánica con dos semiceldas hechas del *mismo* material, pero que tengan distinta concentración iónica. A este tipo de celda se le conoce como *celda de concentración*.

Considere el caso en que se sumergen electrodos de zinc en dos disoluciones acuosas de sulfato de zinc de 0.10 y 1.0 *M*. Las dos disoluciones se conectan con un puente salino, y los electrodos se unen con un trozo de alambre, como en el diagrama de la figura 19.1. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, la tendencia para la reducción

$$Zn^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$$

aumenta con el incremento en la concentración de los iones Zn^{2+}. Por consiguiente, la reducción se llevará a cabo en el compartimiento más concentrado y la oxidación se producirá en el lado más diluido. El diagrama de la celda es

$$Zn(s)|Zn^{2+}(0.10\ M)||Zn^{+2}(1.0\ M)|Zn(s)$$

y las semirreacciones son

$$\begin{array}{rrcl} \text{Oxidación:} & Zn(s) & \longrightarrow & Zn^{2+}(1.0\ M) + 2e^- \\ \text{Reducción:} & Zn^{2+}(1.0\ M) + 2e^- & \longrightarrow & Zn(s) \\ \hline \text{Reacción global:} & Zn^{2+}(1.0\ M) & \longrightarrow & Zn^{2+}(0.10\ M) \end{array}$$

La fem de la celda es

$$E = E° - \frac{0.0257\text{ V}}{2} \ln \frac{[Zn^{2+}]_{dil}}{[Zn^{2+}]_{conc}}$$

donde los subíndices "dil" y "conc" se refieren a las concentraciones 0.10 y 1.0 *M*, respectivamente. El $E°$ de esta celda es cero (porque la celda tiene el mismo tipo de electrodos y de iones), de modo que

$$\begin{aligned} E &= 0 - \frac{0.0257\text{ V}}{2} \ln \frac{0.10}{1.0} \\ &= 0.0296\text{ V} \end{aligned}$$

La fem de las celdas de concentración suele ser pequeña, y va disminuyendo continuamente durante la operación de la celda a medida que se igualan las concentraciones iónicas en los dos compartimientos. Cuando éstas son iguales, el *E* se convierte en cero y ya no se observan cambios.

Una célula biológica es comparable con una celda de concentración cuando se necesita calcular su *potencial de membrana*. Éste es el potencial eléctrico que existe a través de la membrana de distintos tipos de células, por ejemplo, las células musculares y las células nerviosas. El potencial de membrana es el responsable de la propagación de los impulsos nerviosos y del latido cardiaco. Siempre que haya distintas concentraciones del mismo tipo de ion dentro y fuera de una célula se establece un potencial de membrana. Por ejemplo, las concentraciones de los iones K^+ en el interior y el exterior de una célula nerviosa son de

400 y 15 m*M*, respectivamente. Si esta situación se trata como una celda de concentración y se aplica la ecuación de Nernst para el caso de una clase de iones, escribimos

1 m*M* = 1 × 10^{-3} *M*.

$$E = E° - \frac{0.0257 \text{ V}}{1} \ln \frac{[K^+]_{ex}}{[K^+]_{in}}$$
$$= -(0.0257 \text{ V}) \ln \frac{15}{400}$$
$$= 0.084 \text{ V u } 84 \text{ mV}$$

donde "ex" e "in" significan el exterior y el interior. Observe que el $E° = 0$ se ha igualado a cero porque está implicado el mismo tipo de ion. Así, a través de la membrana existe un potencial eléctrico de 84 mV debido a la diferencia de concentración de los iones K^+.

19.6 Baterías

Una ***batería*** es *una celda galvánica, o un conjunto de celdas galvánicas combinadas que pueden servir como fuente de corriente eléctrica directa a un voltaje constante*. Aunque, en principio, una batería funciona igual que las celdas galvánicas descritas en la sección 19.2, la batería tiene la ventaja de que posee todos los componentes necesarios y no requiere aditamentos auxiliares, como los puentes salinos. En esta sección se describen los tipos de baterías más comunes.

La batería de celda seca

Las celdas secas no tienen un componente fluido. La más común es la *celda de Leclanché,* que se utiliza en las lámparas portátiles y en los radios de transistores. El ánodo de la celda es un contenedor de zinc en contacto con dióxido de manganeso (MnO_2) y un electrólito. El electrólito es una disolución de cloruro de amonio y cloruro de zinc en agua mezclada con almidón para que adquiera una consistencia pastosa espesa y no haya fugas (figura 19.7). El cátodo es una barra de carbón inmersa en el electrólito en el centro de la celda. Las reacciones de la celda son:

Figura 19.7 Sección interior de una celda seca del tipo que se utiliza en las lámparas portátiles y en los radios de transistores. En realidad, la celda no está completamente seca, ya que contiene una pasta de electrólitos húmeda.

$$\text{Ánodo:} \quad Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + 2e^-$$
$$\text{Cátodo:} \quad 2NH_4^+(ac) + 2MnO_2(s) + 2e^- \longrightarrow Mn_2O_3(s) + 2NH_3(ac) + H_2O(l)$$
$$\text{Reacción global:} \quad Zn(s) + 2NH_4^+(ac) + 2MnO_2(s) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + 2NH_3(ac) + H_2O(l) + Mn_2O_3(s)$$

En realidad, esta ecuación es una simplificación de un proceso más complejo. El voltaje que produce una celda seca es de aproximadamente 1.5 V.

La batería de mercurio

La batería de mercurio tiene muchas aplicaciones en medicina y en la industria electrónica, pero es más costosa que la celda seca común. Está contenida en un cilindro de acero inoxidable y consta de un ánodo de zinc (amalgamado con mercurio), que está en contacto con un electrólito fuertemente alcalino de óxido de zinc y óxido de mercurio(II) (figura 19.8). Las reacciones de la celda son:

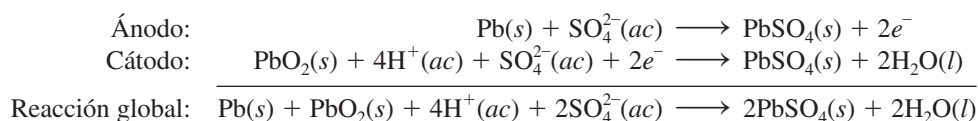
Figura 19.8 Sección interior de una batería de mercurio.

$$\text{Ánodo:} \quad Zn(Hg) + 2OH^-(ac) \longrightarrow ZnO(s) + H_2O(l) + 2e^-$$
$$\text{Cátodo:} \quad HgO(s) + H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow Hg(l) + 2OH^-(ac)$$
$$\text{Reacción global:} \quad Zn(Hg) + HgO(s) \longrightarrow ZnO(s) + Hg(l)$$

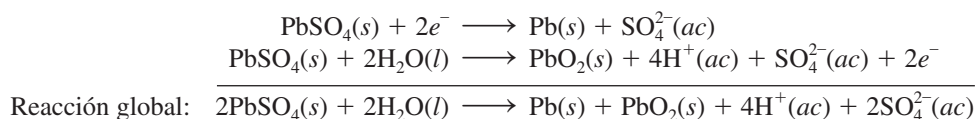
Como no hay cambios en la composición del electrólito durante la operación de la celda —en la reacción global de la celda tan sólo participan sustancias sólidas—, la batería de mercurio suministra un voltaje más constante (1.35 V) que la celda de Leclanché. También tiene una capacidad considerablemente mayor y una vida más larga. Estas cualidades hacen que la batería de mercurio sea ideal para marcapasos, aparatos auditivos, relojes eléctricos y fotómetros.

El acumulador de plomo

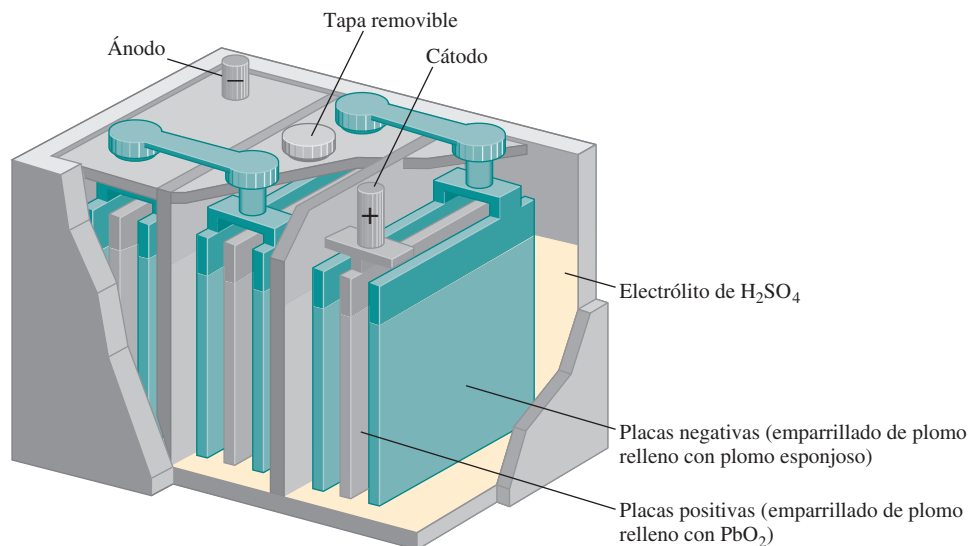
La batería, o acumulador de plomo, que se usa comúnmente en los automóviles, está compuesta por seis celdas idénticas ensambladas en serie. Cada una tiene un ánodo de plomo y un cátodo hecho de dióxido de plomo (PbO_2) empacado en una placa metálica (figura 19.9). Tanto el cátodo como el ánodo están sumergidos en una disolución acuosa de ácido sulfúrico, que actúa como electrólito. Las reacciones de la celda son:

$$\begin{array}{rr} \text{Ánodo:} & Pb(s) + SO_4^{2-}(ac) \longrightarrow PbSO_4(s) + 2e^- \\ \text{Cátodo:} & PbO_2(s) + 4H^+(ac) + SO_4^{2-}(ac) + 2e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O(l) \\ \hline \text{Reacción global:} & Pb(s) + PbO_2(s) + 4H^+(ac) + 2SO_4^{2-}(ac) \longrightarrow 2PbSO_4(s) + 2H_2O(l) \end{array}$$

En condiciones normales de operación, cada celda produce 2 V; las seis celdas suministran 12 V de energía al circuito de encendido del automóvil y sus demás sistemas eléctricos. El acumulador de plomo puede liberar gran cantidad de corriente por corto tiempo, como el que toma poner en marcha el motor.

A diferencia de la celda de Leclanché y la batería de mercurio, el acumulador de plomo es recargable, lo cual significa que se invierte la reacción electroquímica normal al aplicar un voltaje externo en el cátodo y en el ánodo. (Este proceso se conoce como *electrólisis*, y se describe en la página 866.) Las reacciones que restituyen los materiales originales son:

$$\begin{array}{rr} & PbSO_4(s) + 2e^- \longrightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}(ac) \\ & PbSO_4(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow PbO_2(s) + 4H^+(ac) + SO_4^{2-}(ac) + 2e^- \\ \hline \text{Reacción global:} & 2PbSO_4(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Pb(s) + PbO_2(s) + 4H^+(ac) + 2SO_4^{2-}(ac) \end{array}$$

La reacción global es exactamente contraria a la reacción normal de la celda.

Cabe hacer notar dos aspectos de la operación del acumulador de plomo. En primer lugar, como la reacción electroquímica consume ácido sulfúrico, se puede saber qué tanto se ha

Figura 19.9 Sección interior de un acumulador de plomo. En condiciones normales de funcionamiento, la concentración de la disolución de ácido sulfúrico es de aproximadamente 38% en masa.

descargado la batería midiendo la densidad del electrólito con un hidrómetro, como normalmente se hace en las gasolinerías. La densidad del fluido en una batería "útil", completamente cargada, debería ser mayor o igual a 1.2 g/mL. En segundo lugar, la gente que vive en los climas fríos a veces tiene problemas con los vehículos porque la batería "no pasa corriente". Los cálculos termodinámicos muestran que la fem de muchas celdas galvánicas disminuye cuando baja la temperatura. Sin embargo, el coeficiente de temperatura para una batería de plomo es de aproximadamente 1.5×10^{-4} V/°C; es decir, hay una disminución en el voltaje de 1.5×10^{-4} V por cada grado que baja la temperatura. Por tanto, aunque hubiera un cambio de temperatura de unos 40°C, el voltaje disminuiría en tan sólo 6×10^{-3} V, que representa aproximadamente

$$\frac{6 \times 10^{-3}\ \text{V}}{12\ \text{V}} \times 100\% = 0.05\%$$

del voltaje de operación, un cambio insignificante. Lo que en realidad hace que la batería falle es el aumento de viscosidad del electrólito cuando baja la temperatura. Para que la batería funcione en forma adecuada, el electrólito debe ser totalmente conductor. Sin embargo, como los iones se mueven con mayor lentitud en un medio viscoso, la resistencia del fluido aumenta y la energía que suministra la batería es menor. Si una batería que parece estar "muerta" se calienta a la temperatura ambiente en un día frío, recupera su potencia normal.

Baterías de ion litio

En la figura 19.10 se ilustra un esquema de una batería de ion litio. El ánodo está compuesto por un material conductor carbonáceo, por lo general grafito, el cual tiene diminutos espacios en su estructura que le permiten incorporar átomos de Li y iones Li^+. El cátodo está compuesto por un óxido de un metal de transición como el CoO_2, el cual también puede soportar iones Li^+. Dada la alta reactividad del metal se debe utilizar un electrólito no acuoso (un disolvente orgánico más sal disuelta). Durante la descarga de la batería, las reacciones de la semicelda son:

$$\begin{aligned} &\text{Ánodo (oxidación):} && Li(s) \longrightarrow Li^+ + e^- \\ &\text{Cátodo (reducción):} && Li^+ + CoO_2 + e^- \longrightarrow LiCoO_2(s) \\ &\text{Reacción global:} && Li(s) + CoO_2 \longrightarrow LiCoO_2(s) \qquad E_{celda} = 3.4\ \text{V} \end{aligned}$$

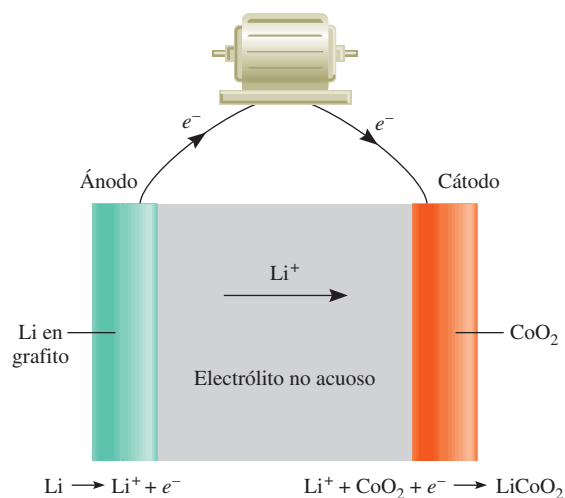
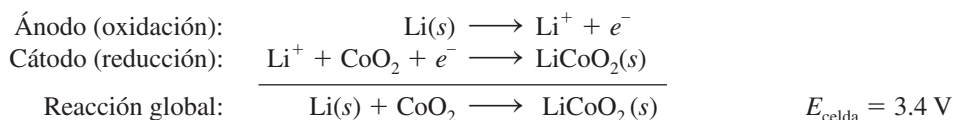



Figura 19.10 Batería de ion litio. Los átomos de litio se han ocluido en el grafito, el cual sirve como el ánodo, y el CoO_2 es el cátodo. Durante la operación, los iones Li^+ migran a través del electrólito no acuoso del ánodo hacia el cátodo mientras los electrones fluyen externamente del ánodo al cátodo para completar el circuito.

La ventaja de la batería es que el litio tiene el potencial estándar de reducción más negativo (tabla 19.1), y, por ende, la mayor fuerza de reducción. Además, como es el metal más ligero, sólo se necesitan 6.941 g de Li (su masa molar) para generar 1 mol de electrones. Una batería de ion litio se puede recargar virtualmente cientos de veces sin deteriorarse. Estas características positivas la hacen adecuada para usarse en teléfonos celulares, cámaras digitales y computadoras portátiles.

Celdas de combustible

Los combustibles fósiles son una fuente importante de energía, pero la conversión de un combustible fósil en energía eléctrica es un proceso poco eficiente. Considere la combustión del metano:

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l) + \text{energía}$$

Para generar electricidad, el calor producido en la reacción se utiliza primero para transformar el agua en vapor, que luego mueve una turbina y ésta a un generador. En cada etapa se pierde una porción considerable de la energía liberada en forma de calor; incluso la planta de energía más eficiente convierte sólo 40% de la energía química original en electricidad. Como las reacciones de combustión son reacciones redox, es mejor llevarlas a cabo directamente por medios electroquímicos a fin de aumentar la eficiencia de la producción de energía. Para lograr este objetivo se utiliza un dispositivo conocido como ***celda de combustible***, *una celda galvánica que requiere un aporte continuo de reactivos para mantener su funcionamiento*.

Automóvil fabricado por General Motors que se impulsa por celdas de combustible de hidrógeno.

En su forma más simple, una celda de combustible de oxígeno e hidrógeno está compuesta por dos electrodos inertes y una disolución electrolítica, que puede ser de hidróxido de potasio. En los compartimientos del ánodo y del cátodo se burbujean hidrógeno y oxígeno gaseosos, respectivamente (figura 19.11), donde se llevan a cabo las siguientes reacciones:

$$\text{Ánodo:} \quad 2H_2(g) + 4OH^-(ac) \longrightarrow 4H_2O(l) + 4e^-$$
$$\text{Cátodo:} \quad O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(ac)$$

$$\text{Reacción global:} \quad 2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l)$$

Figura 19.11 Celda de combustible de hidrógeno y oxígeno. El Ni y NiO ocluidos en los electrodos de carbono poroso son electrocatalizadores.

QUÍMICA *en acción*

Energía bacteriana

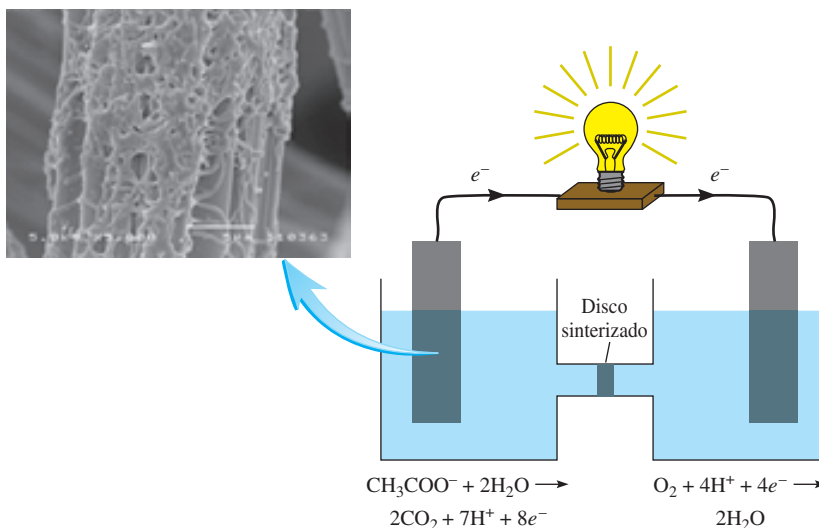
¿Es posible generar electricidad útil a partir de bacterias? Así es. En 1987, científicos de la Universidad de Massachusetts en Amherst descubrieron un organismo conocido como la especie *Geobacter*, que hace exactamente eso. La ubicua bacteria *Geobacter* por lo general crece en el fondo de los ríos o lagos. Obtiene su energía gracias a la oxidación de materia orgánica en descomposición para producir dióxido de carbono. La bacteria posee tentáculos 10 veces la longitud de su propio tamaño para llegar a los aceptores de electrones [la mayor parte óxido de hierro(III)] en el proceso redox global anaerobio.

Los científicos de Massachusetts construyeron una celda de combustible bacteriana que utiliza electrodos de grafito. La *Geobacter* crece en forma natural en la superficie del electrodo, formando una "membrana biológica" estable. La reacción global es

$$CH_3COO^- + 2O_2 + H^+ \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O$$

donde el ion acetato representa la materia orgánica. Los electrones se transfieren directamente de la *Geobacter* al ánodo de grafito y después fluyen externamente hacia el cátodo de grafito. Ahí, el aceptor de electrones es el oxígeno.

Hasta ahora, la corriente que genera tal celda de combustible es pequeña. No obstante, con el desarrollo apropiado, algún día se podrá utilizar en la generación de electricidad para cocinar, iluminar y alimentar aparatos eléctricos y computadoras en los hogares, así como en dispositivos de detección remota. También es una forma útil de limpiar el ambiente. Aunque el producto final del proceso redox es el dióxido de carbono, un gas de invernadero, es el mismo producto que se formaría a partir de la descomposición natural de los desechos orgánicos.

La acción oxidante de *Geobacter* tiene otro efecto benéfico: las pruebas muestran que las sales de uranio pueden reemplazar el óxido de hierro(III) como aceptor de electrones. Así, al agregar iones acetato y bacterias al agua subterránea contaminada con uranio, es posible reducir las sales solubles de uranio(VI) a sales insolubles de uranio(IV), las cuales se pueden eliminar con facilidad antes de que el agua llegue a los hogares y granjas.

Celda de combustible bacteriana. La ampliación fotográfica muestra la micrografía electrónica del crecimiento de la bacteria en un ánodo de grafito. El disco sinterizado permite pasar los iones entre los compartimientos.

Con los datos de la tabla 19.1 se calcula la fem estándar de la celda del modo siguiente:

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{celda}} &= E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} \\ &= 0.40\text{ V} - (-0.83\text{ V}) \\ &= 1.23\text{ V} \end{aligned}$$

Así, la reacción de la celda es espontánea en condiciones de estado estándar. Observe que esta reacción es igual a la de combustión de hidrógeno, pero la oxidación y la reducción se llevan a

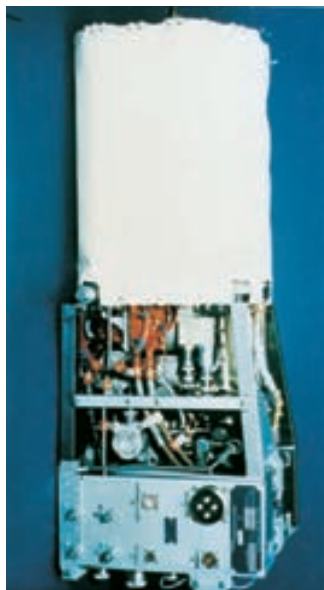
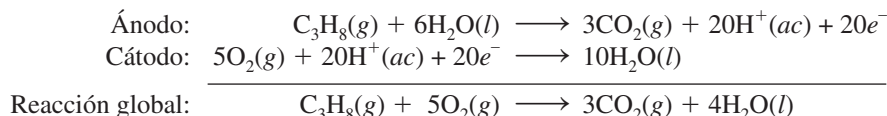



Figura 19.12 Celda de combustible de hidrógeno y oxígeno utilizada en los programas espaciales. Los astronautas consumen el agua pura producida por la celda.

cabo en el ánodo y el cátodo por separado. Al igual que el platino en el electrodo estándar de hidrógeno, los electrodos tienen una función doble: sirven como conductores eléctricos y proporcionan la superficie necesaria para la descomposición inicial de las moléculas en átomos antes de que se transfieran los electrones, esto es, son *electrocatalizadores*. Los metales como el platino, el níquel y el rodio son buenos electrocatalizadores.

Además del sistema H_2-O_2 se han desarrollado otros tipos de celdas de combustible. Entre éstas figura la celda de combustible de propano y oxígeno, cuyas semirreacciones son:

$$\begin{array}{rrcl} \text{Ánodo:} & C_3H_8(g) + 6H_2O(l) & \longrightarrow & 3CO_2(g) + 20H^+(ac) + 20e^- \\ \text{Cátodo:} & 5O_2(g) + 20H^+(ac) + 20e^- & \longrightarrow & 10H_2O(l) \\ \hline \text{Reacción global:} & C_3H_8(g) + 5O_2(g) & \longrightarrow & 3CO_2(g) + 4H_2O(l) \end{array}$$

La reacción global es idéntica a la de combustión de propano en oxígeno.

A diferencia de las baterías, las celdas de combustible no almacenan energía química, por lo que es necesario realimentar continuamente los reactivos y eliminar los productos. En este sentido, una celda de combustible se parece más a un motor que a una batería. Sin embargo, la celda de combustible no funciona igual que una máquina térmica, y, por tanto, no está sujeta a las mismas limitaciones termodinámicas en la conversión de energía (vea la sección Química en acción de la página 814).

Las celdas de combustible bien diseñadas pueden tener una eficiencia hasta de 70%, el doble que un motor de combustión interna. Además, con los generadores de las celdas de combustible no se tienen los problemas asociados con las plantas de energía convencional, ya que son silenciosos, no vibran, no desprenden calor y no contribuyen a la contaminación térmica. Sin embargo, las celdas de combustible aún tienen un uso limitado. La razón principal es que no se dispone de electrocatalizadores baratos que funcionen en forma eficiente por largo tiempo sin que contaminen. La aplicación de las celdas de combustible de mayor éxito hasta la fecha ha ocurrido en los vehículos espaciales (figura 19.12).

19.7 Corrosión

La ***corrosión*** es el término que suele aplicarse al *deterioro de los metales por un proceso electroquímico*. A nuestro alrededor vemos muchos ejemplos de corrosión: el hierro oxidado, la plata empañada y la pátina verde que se forma sobre el cobre y el latón, por mencionar unos cuantos (figura 19.13). La corrosión provoca daños considerables en edificios, puentes, barcos y vehículos. ¡El costo de la corrosión metálica para la economía de Estados Unidos se estima en más de 100 mil millones de dólares al año! En esta sección se comentan algunos de los procesos fundamentales que suceden en la corrosión, así como los métodos empleados para proteger a los metales de ésta.

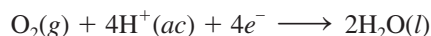
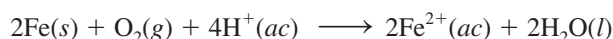
El ejemplo típico de la corrosión es la formación de herrumbre u oxidación del hierro. Para que el metal se oxide debe estar en contacto con oxígeno y agua. Aunque las reacciones implicadas son muy complejas y todavía no se conocen en su totalidad, se cree que las principales etapas son las siguientes. Una parte de la superficie del metal funciona como ánodo, donde se lleva a cabo la oxidación:

$$Fe(s) \longrightarrow Fe^{2+}(ac) + 2e^-$$

Los electrones donados por el hierro reducen el oxígeno atmosférico a agua en el cátodo, que a su vez es otra región de la misma superficie del metal:

$$O_2(g) + 4H^+(ac) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(l)$$

La reacción redox global es

$$2Fe(s) + O_2(g) + 4H^+(ac) \longrightarrow 2Fe^{2+}(ac) + 2H_2O(l)$$

a)

b)

c)

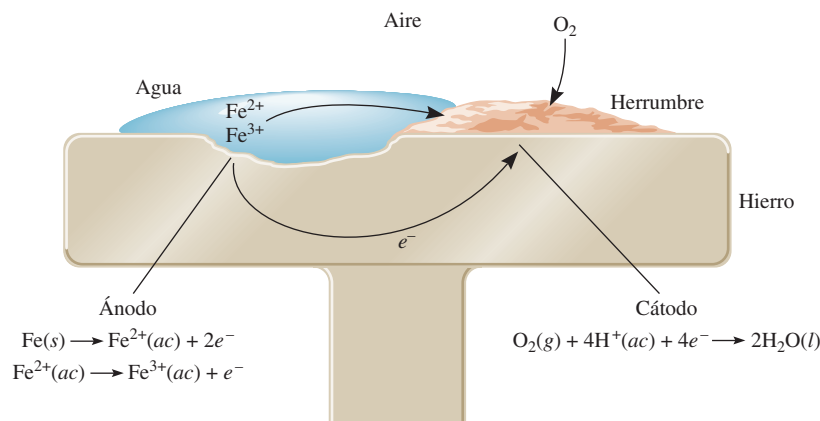
Figura 19.13 Ejemplos de corrosión: *a*) barco oxidado, *b*) vasija de plata empañada, y *c*) la Estatua de la Libertad cubierta con pátina antes de su restauración en 1986.

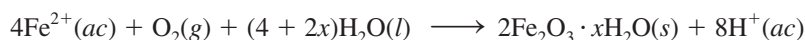
Con los datos de la tabla 19.1 encontramos la fem estándar para este proceso:

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{celda}} &= E^\circ_{\text{cátódo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} \\ &= 1.23 \text{ V} - (-0.44 \text{ V}) \\ &= 1.67 \text{ V} \end{aligned}$$

La fem estándar positiva significa que el proceso favorecerá la formación de herrumbre.

Observe que esta reacción se lleva a cabo en un medio ácido; parte de los iones H^+ provienen de la reacción del dióxido de carbono atmosférico con el agua, en la que se forma H_2CO_3.

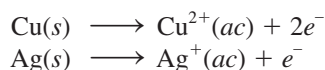
Figura 19.14 El proceso electroquímico implicado en la formación de herrumbre. Los iones H^+ los proporciona el H_2CO_3, que se forma cuando el CO_2 se disuelve en agua.

Los iones Fe^{2+} que se formaron en el ánodo se oxidan posteriormente gracias al oxígeno:

$$4Fe^{2+}(ac) + O_2(g) + (4 + 2x)H_2O(l) \longrightarrow 2Fe_2O_3 \cdot xH_2O(s) + 8H^+(ac)$$

Esta forma hidratada de óxido de hierro(III) es lo que se conoce como herrumbre. La cantidad de agua asociada con el óxido de hierro es variable, así que la fórmula se representa como $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$.

En la figura 19.14 se muestra el mecanismo de formación del óxido de hierro. El circuito eléctrico se completa por la migración de electrones y de iones; esto explica por qué la oxidación es tan rápida en el agua salada. En los climas fríos, las sales (NaCl o $CaCl_2$) esparcidas en las carreteras para derretir el hielo y la nieve son las causantes principales de la oxidación de los automóviles.

La corrosión metálica no se limita al hierro. El aluminio sirve para fabricar muchas cosas útiles, incluso aviones y latas para bebidas, pero tiene mayor tendencia a oxidarse que el hierro. En la tabla 19.1 se ve que el Al tiene un potencial estándar de reducción más negativo que el del Fe. Con este solo hecho se esperaría ver que los aviones se corroyeran lentamente durante las tormentas, y que las latas de bebidas se transformaran en montones de aluminio oxidado. No obstante, esto no sucede porque la misma capa de óxido de aluminio insoluble (Al_2O_3), que se forma en la superficie del metal expuesto al aire, protege al aluminio que está debajo. Por el contrario, la herrumbre que se forma en la superficie del hierro es demasiado porosa para proteger al metal.

Los metales de acuñar, como el cobre y la plata, también se oxidan, pero más lentamente.

$$Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + 2e^-$$
$$Ag(s) \longrightarrow Ag^+(ac) + e^-$$

En condiciones atmosféricas normales, el cobre forma una capa de carbonato de cobre ($CuCO_3$) de color verde, también llamada pátina, que protege al metal de una corrosión posterior. Asimismo, en los utensilios de plata que entran en contacto con los alimentos se desarrolla una capa de sulfuro de plata (Ag_2S).

Se han puesto en práctica varios métodos para proteger a los metales de la corrosión. En la mayoría de éstos se trata de evitar la formación de óxido. El recurso más obvio es cubrir la superficie del metal con pintura. Pero si la pintura se descascara, o se raya y se expone aunque sea una pequeña parte del metal, se formará herrumbre bajo la capa de pintura. La superficie del hierro metálico se puede desactivar mediante un proceso conocido como *pasivación*. Cuando el metal se trata con un agente oxidante fuerte (como ácido nítrico concentrado), se forma una delgada capa de óxido. En los sistemas refrigerantes y en los radiadores a menudo se añade una disolución de cromato de sodio para evitar que se forme óxido.

La tendencia del hierro a la oxidación disminuye en forma considerable al alearse con otros metales. Por ejemplo, en el acero inoxidable, que es una aleación de hierro y cromo, la capa de óxido de cromo que se forma protege al hierro de la corrosión.

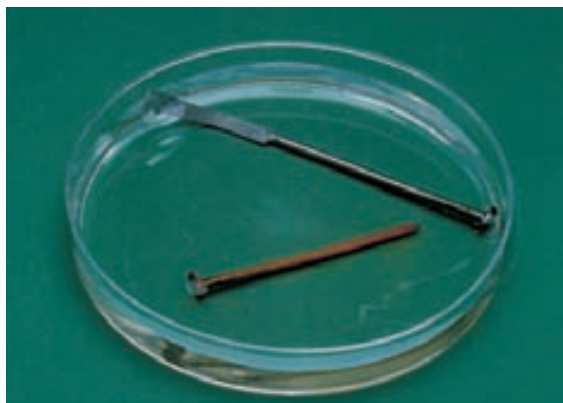
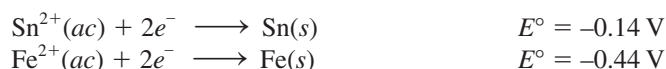



Figura 19.15 Un clavo de hierro protegido catódicamente por un trozo de zinc no se oxida en agua, en tanto que uno sin tal protección se oxida fácilmente.

Los contenedores de hierro pueden cubrirse con una capa de otro metal como estaño o zinc. Es posible hacer una lata de "estaño" aplicando una fina película de estaño sobre el hierro. La herrumbre no se forma mientras la película esté intacta, pero aparece poco después de que se raspa la superficie. Si se comparan los potenciales estándar de reducción de estos metales, se verá que el hierro, de acuerdo con la regla de las diagonales, actúa como ánodo y el estaño como cátodo en el proceso de corrosión:

$$Sn^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Sn(s) \qquad E° = -0.14\ V$$
$$Fe^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Fe(s) \qquad E° = -0.44\ V$$

El proceso de protección es distinto en el recubrimiento del hierro con zinc o *galvanizado*. El zinc se oxida con más facilidad que el hierro (vea la tabla 19.1):

$$Zn^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Zn(s) \qquad E° = -0.76\ V$$

Aunque una pequeña raspadura exponga al hierro, el zinc es atacado de todos modos. En este caso, el zinc metálico funciona como ánodo y el hierro como cátodo.

En el proceso de *protección catódica*, el metal que va a ser protegido de la corrosión se convierte en el cátodo de una celda galvánica. En la figura 19.15 se muestra cómo se evita la corrosión de un clavo de hierro al conectarlo a un trozo de zinc. Sin esta protección, el clavo se oxidaría rápidamente en el agua. La corrosión en las tuberías de hierro subterráneas y de los tanques de almacenamiento puede evitarse, o reducirse bastante, conectándolos a metales como zinc y magnesio, ya que éstos se oxidan más fácilmente que el hierro (figura 19.16).

La sección de Química en acción de la página 871 explica que las molestias que ocasionan las amalgamas dentales pueden deberse a un fenómeno electroquímico.

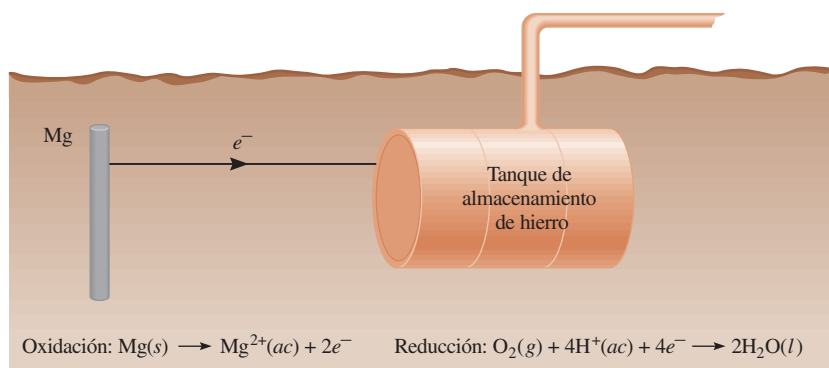



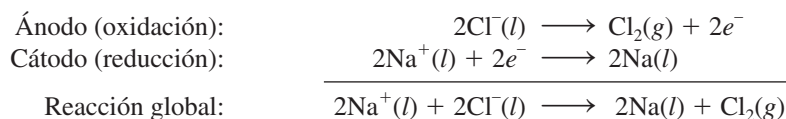
Figura 19.16 Protección catódica de un tanque de almacenamiento de hierro (cátodo) con magnesio, un metal más electropositivo (ánodo). Dado que en el proceso electroquímico sólo se consume el magnesio, algunas veces se le denomina ánodo de sacrificio.

19.8 Electrólisis

A diferencia de las reacciones redox espontáneas, que convierten la energía química en energía eléctrica, en la ***electrólisis*** *se utiliza la energía eléctrica para inducir una reacción química no espontánea. Este proceso se lleva a cabo en un dispositivo* que se conoce como ***celda electrolítica***. La electrólisis se basa en los mismos principios en que se fundamentan los procesos que se realizan en las celdas galvánicas. En esta sección estudiaremos tres ejemplos de electrólisis basados en estos principios; posteriormente analizaremos los aspectos cuantitativos de la electrólisis.

Electrólisis del cloruro de sodio fundido

En su fase fundida, el cloruro de sodio (un compuesto iónico) se puede electrolizar para formar sodio metálico y cloro. La figura 19.17*a*) es un diagrama de una *celda de Downs* que se emplea para la electrólisis de NaCl en gran escala. En el NaCl fundido, los cationes y los aniones son los iones Na^+ y Cl^-, respectivamente. La figura 19.17*b*) es un diagrama simplificado que muestra las reacciones que suceden en los electrodos. La celda electrolítica contiene un par de electrodos conectados a una batería. Ésta funciona como una "bomba de electrones" que los lleva hacia el cátodo, donde se efectúa la reducción y los retira del ánodo, donde se realiza la oxidación. Las reacciones en los electrodos son:

$$\begin{array}{ll} \text{Ánodo (oxidación):} & 2Cl^-(l) \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^- \\ \text{Cátodo (reducción):} & 2Na^+(l) + 2e^- \longrightarrow 2Na(l) \\ \hline \text{Reacción global:} & 2Na^+(l) + 2Cl^-(l) \longrightarrow 2Na(l) + Cl_2(g) \end{array}$$

Este proceso es la fuente principal de sodio metálico puro y de gas cloro.

Los cálculos teóricos indican que el valor de $E°$ para el proceso global es de aproximadamente –4 V, lo que significa que este proceso es no espontáneo. Por consiguiente, la batería debe suministrar un *mínimo* de 4 V para que la reacción se lleve a cabo. En la práctica, sin embargo, se necesita un voltaje mayor debido a la ineficiencia del proceso electrolítico y al sobrevoltaje, que será discutido en breve.

Electrólisis del agua

El agua contenida en un vaso en condiciones atmosféricas (1 atm y 25°C) no se descompone de manera espontánea en hidrógeno y oxígeno gaseosos porque el cambio de energía libre estándar de la reacción es una cantidad positiva grande:

$$2H_2O(l) \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g) \qquad \Delta G° = 474.4 \text{ kJ/mol}$$

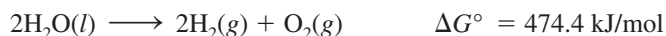



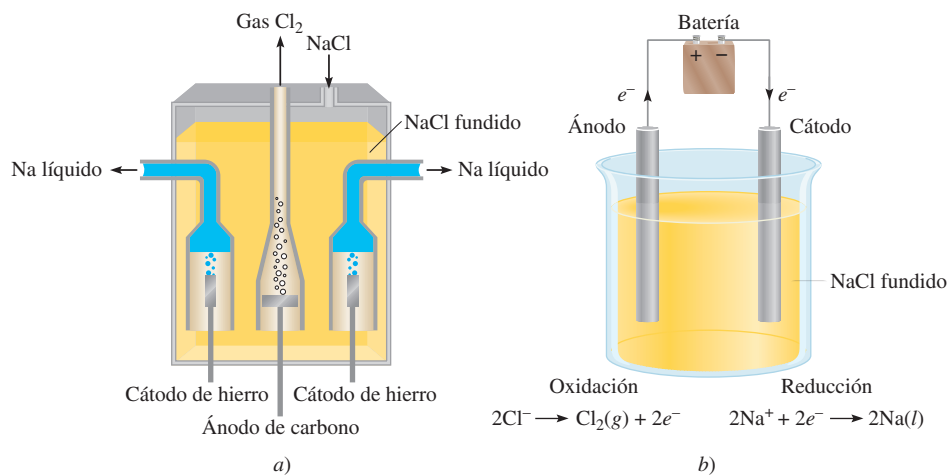
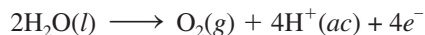
Figura 19.17 *a*) Dispositivo práctico denominado celda de Downs para la electrólisis del NaCl fundido (p.f. = 801°C). El sodio metálico formado en los cátodos se encuentra en el estado líquido. Dado que el sodio metálico líquido es más ligero que el NaCl fundido, el sodio flota hacia la superficie, como se muestra, y se recolecta. El gas cloro se forma en el ánodo y se recolecta en la parte superior. *b*) Diagrama simplificado que muestra las reacciones en los electrodos durante la electrólisis del NaCl fundido. La batería es necesaria para conducir las reacciones no espontáneas.

Sin embargo, esta reacción se puede inducir en una celda como la que se observa en la figura 19.18. Esta celda electrolítica está formada por un par de electrodos de un metal inerte, como el platino, sumergidos en agua. Cuando los electrodos se conectan a la batería no sucede nada, porque en el agua pura no hay suficientes iones para que lleven una buena cantidad de corriente eléctrica. (Recuerde que a 25°C, en el agua pura sólo hay 1×10^{-7} *M* de iones H^+ y 1×10^{-7} *M* de iones OH^-.) Por otro lado, la reacción se llevará a cabo rápidamente en una disolución de H_2SO_4 0.1 *M* porque tiene suficiente cantidad de iones para conducir la electricidad. De inmediato empiezan a aparecer burbujas de gas en los dos electrodos.

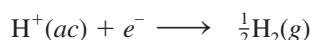
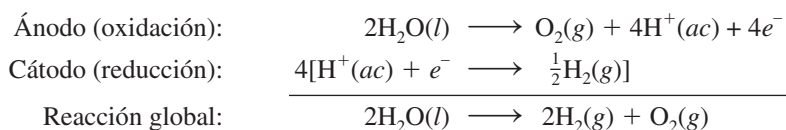
Figura 19.18 Aparato para la electrólisis del agua a pequeña escala. El volumen del gas hidrógeno generado en el cátodo es el doble del oxígeno gaseoso generado en el ánodo.

En la figura 19.19 se muestran las reacciones en los electrodos. El proceso que tiene lugar en el ánodo es

$$2H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4H^+(ac) + 4e^-$$

en tanto que en el cátodo tenemos

$$H^+(ac) + e^- \longrightarrow \tfrac{1}{2}H_2(g)$$

La reacción global está dada por

$$\begin{array}{lrcl}
\text{Ánodo (oxidación):} & 2H_2O(l) & \longrightarrow & O_2(g) + 4H^+(ac) + 4e^- \\
\text{Cátodo (reducción):} & 4[H^+(ac) + e^- & \longrightarrow & \tfrac{1}{2}H_2(g)] \\
\hline
\text{Reacción global:} & 2H_2O(l) & \longrightarrow & 2H_2(g) + O_2(g)
\end{array}$$

Observe que no hay consumo neto de H_2SO_4.

Revisión de conceptos

¿Cuál es el voltaje mínimo necesario para el proceso electrolítico mostrado arriba?

Electrólisis de una disolución acuosa de cloruro de sodio

Éste es el más complicado de los tres ejemplos de electrólisis que se estudian aquí, porque una disolución acuosa de cloruro de sodio contiene varias especies que pueden oxidarse y reducirse. Las reacciones de oxidación que se pueden llevar a cabo en el ánodo son:

$$\begin{array}{ll}
1) & 2Cl^-(ac) \longrightarrow Cl_2(g) + 4e^- \\
2) & 2H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4H^+(ac) + 4e^-
\end{array}$$

En la tabla 19.1 encontramos que

$$Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(ac) \qquad E° = 1.36 \text{ V}$$

$$O_2(g) + 4H^+(ac) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(l) \qquad E° = 1.23 \text{ V}$$

Figura 19.19 Diagrama que muestra las reacciones en los electrodos durante la electrólisis del agua. Observe que los signos de los electrodos son opuestos a los de una celda galvánica. En una celda galvánica, el ánodo es negativo, debido a que suministra electrones al circuito externo. En una celda galvánica, el ánodo es positivo debido a que la batería extrae sus electrones.

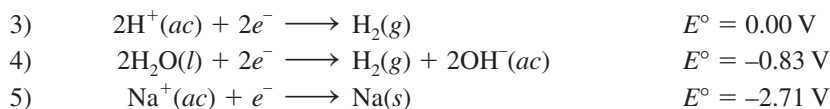
Como el Cl_2 se reduce más fácilmente que el O_2, sería más difícil oxidar el Cl^- que el H_2O en el ánodo.

Los potenciales estándar de reducción de las reacciones 1) y 2) no son muy distintos, pero los valores sugieren que el H_2O debería oxidarse más bien en el ánodo. Sin embargo, en la práctica encontramos que el gas liberado en el ánodo es Cl_2, ¡no O_2! Cuando se estudian los procesos electrolíticos, a veces encontramos que el voltaje necesario para que se lleve a cabo una reacción es mucho mayor que lo que indica el potencial de electrodo. *La diferencia entre el potencial de electrodo y el voltaje real necesario para la electrólisis* se conoce como ***sobrevoltaje***. El sobrevoltaje para formar O_2 es muy grande, así que, en condiciones normales de operación, en lugar de O_2, en realidad se forma el gas Cl_2 en el ánodo.

Las reducciones que pudieran darse en el cátodo son:

$$3)\quad 2H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) \qquad E° = 0.00\ V$$

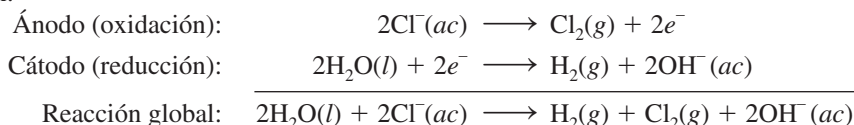
$$4)\quad 2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(ac) \qquad E° = -0.83\ V$$

$$5)\quad Na^+(ac) + e^- \longrightarrow Na(s) \qquad E° = -2.71\ V$$

La reacción 5) se desecha porque tiene un potencial estándar de reducción muy negativo. La reacción 3) es más favorable que la 4) en condiciones de estado estándar. Sin embargo, a un pH de 7 (el pH de una disolución de NaCl), las dos ecuaciones son igualmente probables. Por lo general se utiliza la ecuación 4) para describir la reacción en el cátodo, porque la concentración de iones H^+ es muy baja (cerca de 1×10^{-7} *M*) como para que la reacción 3) sea una opción razonable.

Por consiguiente, las reacciones de semicelda en la electrólisis del cloruro de sodio acuoso son:

$$\text{Ánodo (oxidación):}\quad 2Cl^-(ac) \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^-$$

$$\text{Cátodo (reducción):}\quad 2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(ac)$$

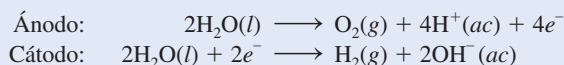
$$\text{Reacción global:}\quad 2H_2O(l) + 2Cl^-(ac) \longrightarrow H_2(g) + Cl_2(g) + 2OH^-(ac)$$

Como indica la reacción global, la concentración de iones Cl^- disminuye durante la electrólisis y aumenta la de los iones OH^-. Así, además de H_2 y Cl_2, se obtiene NaOH como producto secundario útil al evaporar la disolución acuosa al término de la electrólisis.

Haciendo un análisis del proceso de electrólisis, conviene tener presente lo siguiente: los cationes tienden a reducirse en el cátodo y los aniones son más fáciles de oxidar en el ánodo; además, en una disolución acuosa, el agua misma puede oxidarse o reducirse. El resultado dependerá de la naturaleza de las demás especies presentes.

En el ejemplo 19.8 se describe la electrólisis de una disolución acuosa de sulfato de sodio (Na_2SO_4).

EJEMPLO 19.8

Se electroliza una disolución acuosa de Na_2SO_4 con un aparato como el que se ilustra en la figura 19.18. Si los productos formados en el ánodo y el cátodo son los gases oxígeno e hidrógeno, respectivamente, describa la electrólisis en función de las reacciones en los electrodos.

Estrategia Antes de buscar las reacciones en los electrodos, debemos considerar los siguientes factores: 1) Como el Na_2SO_4 no se hidroliza en agua, el pH de la disolución es cercano a siete. 2) Los iones Na^+ no se reducen en el cátodo, y los iones SO_4^{2-} no se oxidan en el ánodo. Estas conclusiones se fundamentan en la electrólisis del agua en ácido sulfúrico y en una disolución acuosa de cloruro de sodio. Por tanto, las reacciones de oxidación y reducción implican sólo moléculas de agua.

El ion SO_4^{2-} es la base conjugada del ácido débil HSO_4^- ($K_a = 1.3 \times 10^{-2}$). Sin embargo, el grado en que se hidroliza el ion SO_4^{2-} es insignificante. Además, el ion SO_4^{2-} no se oxida en el ánodo.

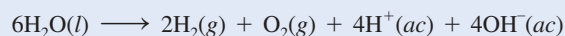
Solución Las reacciones en los electrodos son:

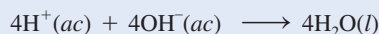
$$\text{Ánodo:}\quad 2H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4H^+(ac) + 4e^-$$

$$\text{Cátodo:}\quad 2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(ac)$$

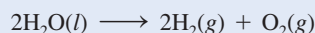
(*continúa*)

La reacción global, obtenida al duplicar los coeficientes de la reacción del cátodo y sumando el resultado a la reacción en el ánodo, es

$$6H_2O(l) \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g) + 4H^+(ac) + 4OH^-(ac)$$

Si se permite que los iones H^+ y OH^- se mezclen, entonces

$$4H^+(ac) + 4OH^-(ac) \longrightarrow 4H_2O(l)$$

y la reacción global queda

$$2H_2O(l) \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g)$$

Problema similar: 19.44.

Ejercicio de práctica Se electroliza una disolución acuosa de $Mg(NO_3)_2$. ¿Cuáles son los productos gaseosos en el ánodo y en el cátodo?

Revisión de conceptos

Complete la siguiente celda electrolítica identificando los electrodos y mostrando las reacciones de semicelda. Explique por qué los signos del ánodo y del cátodo son opuestos a los de la celda galvánica.

La electrólisis tiene muchas aplicaciones importantes en la industria, sobre todo en la extracción y purificación de metales. Estudiaremos algunas de estas aplicaciones en el capítulo 20.

Aspectos cuantitativos de la electrólisis

Originalmente Faraday desarrolló el tratamiento cuantitativo de la electrólisis. Él observó que la masa del producto formado (o de reactivo consumido) en un electrodo era proporcional a la cantidad de electricidad transferida al electrodo y a la masa molar de la sustancia en cuestión. Por ejemplo, en la electrólisis de NaCl fundido, la reacción en el cátodo indica que se produce un átomo de Na cuando un ion Na^+ acepta un electrón del electrodo. Para reducir un mol de iones Na^+ debemos suministrar un número de Avogadro (6.02×10^{23}) de electrones al cátodo. Por otra parte, la estequiometría de la reacción en el ánodo muestra que la oxidación de dos iones Cl^- genera una molécula de cloro. Por tanto, un mol de Cl_2 formado se debe a la transferencia de dos moles de electrones provenientes de los iones Cl^- al ánodo. De igual forma, se necesitan dos moles de electrones para reducir un mol de iones Mg^{2+} y tres moles de electrones para reducir un mol de iones Al^{3+}:

$$Mg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Mg$$
$$Al^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al$$

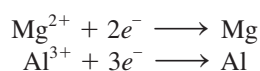
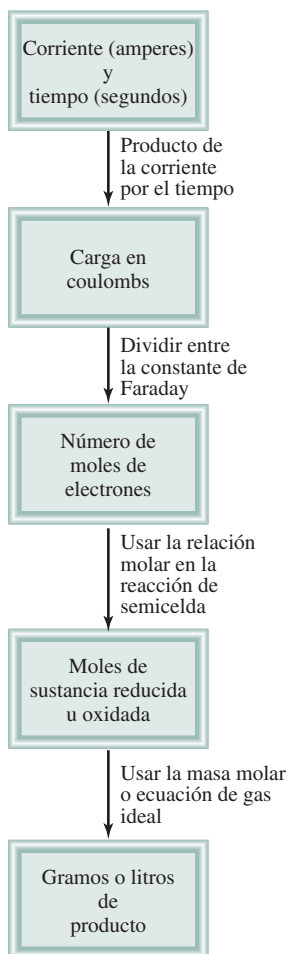



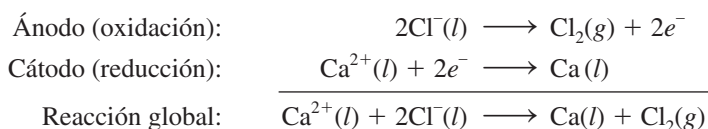
Figura 19.20 Pasos involucrados en el cálculo de las cantidades de las sustancias reducidas u oxidadas en la electrólisis.

En un experimento de electrólisis, por lo general medimos la corriente (en amperes, A) que pasa a través de una celda electrolítica en cierto tiempo. La relación entre la carga (en coulombs, C) y la corriente es

$$1\text{ C} = 1\text{ A} \times 1\text{ s}$$

es decir, un coulomb es la cantidad de carga eléctrica que pasa por cualquier punto del circuito en un segundo cuando la corriente es de 1 ampere.

En la figura 19.20 se muestran los pasos necesarios para calcular la cantidad de sustancias producidas en la electrólisis. A fin de ilustrar este procedimiento, considere el $CaCl_2$ fundido en una celda electrolítica. Suponga que se hace pasar una corriente de 0.452 amperes a través de la celda durante 1.50 horas. ¿Qué cantidad de producto se formará en el ánodo y en el cátodo? Para resolver problemas de electrólisis de este tipo, primero hay que determinar las especies que se oxidarán en el ánodo y las que se reducirán en el cátodo. En este caso la elección es simple, porque sólo se tienen iones Ca^{2+} y Cl^- en el $CaCl_2$ fundido, de modo que las semirreacciones y la reacción global son:

$$\begin{array}{lrcl} \text{Ánodo (oxidación):} & 2Cl^-(l) & \longrightarrow & Cl_2(g) + 2e^- \\ \text{Cátodo (reducción):} & Ca^{2+}(l) + 2e^- & \longrightarrow & Ca(l) \\ \hline \text{Reacción global:} & Ca^{2+}(l) + 2Cl^-(l) & \longrightarrow & Ca(l) + Cl_2(g) \end{array}$$

Las cantidades de calcio metálico y de gas cloro formados dependen del número de electrones que pasan a través de la celda electrolítica, que a su vez depende del producto de la corriente por el tiempo, es decir, de la carga:

$$?\text{ C} = 0.452\text{ A} \times 1.50\text{ h} \times \frac{3\,600\text{ s}}{1\text{ h}} \times \frac{1\text{ C}}{1\text{ A}\cdot\text{s}} = 2.44 \times 10^3\text{ C}$$

Como 1 mol de e^- = 96 500 C y se necesitan 2 moles de e^- para reducir 1 mol de iones Ca^{2+}, la masa de Ca metálico formado en el cátodo se calcula como sigue:

$$?\text{ g Ca} = 2.44 \times 10^3\text{ C} \times \frac{1\text{ mol } e^-}{96\,500\text{ C}} \times \frac{1\text{ mol Ca}}{2\text{ mol } e^-} \times \frac{40.08\text{ g Ca}}{1\text{ mol Ca}} = 0.507\text{ g Ca}$$

La reacción en el ánodo indica que se produce 1 mol de cloro por dos moles de e^- de electricidad. Así que la masa de gas cloro formado es

$$?\text{ g } Cl_2 = 2.44 \times 10^3\text{ C} \times \frac{1\text{ mol } e^-}{96\,500\text{ C}} \times \frac{1\text{ mol } Cl_2}{2\text{ mol } e^-} \times \frac{70.90\text{ g } Cl_2}{1\text{ mol } Cl_2} = 0.896\text{ g } Cl_2$$

En el ejemplo 19.9 se le aplica este procedimiento a la electrólisis de una disolución acuosa.

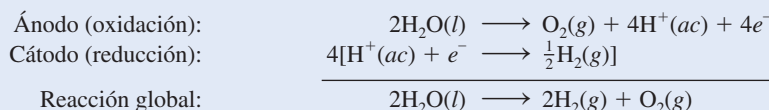
EJEMPLO 19.9

Se pasa una corriente de 1.26 A a través de una celda electrolítica que contiene una disolución de ácido sulfúrico diluido durante 7.44 horas. Escriba las reacciones de semicelda y calcule el volumen de los gases generados a TPE.

Estrategia En el transcurso del capítulo (ver la página 867) establecimos que las reacciones de semicelda para este proceso son:

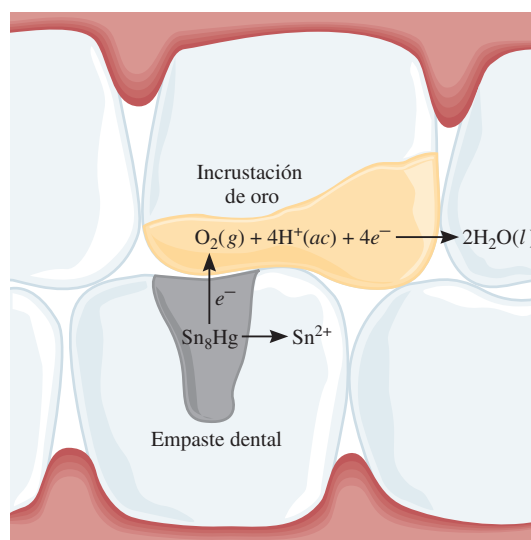
$$\begin{array}{lrcl} \text{Ánodo (oxidación):} & 2H_2O(l) & \longrightarrow & O_2(g) + 4H^+(ac) + 4e^- \\ \text{Cátodo (reducción):} & 4[H^+(ac) + e^- & \longrightarrow & \tfrac{1}{2}H_2(g)] \\ \hline \text{Reacción global:} & 2H_2O(l) & \longrightarrow & 2H_2(g) + O_2(g) \end{array}$$

(*continúa*)

QUÍMICA *en acción*

Molestia producida por las amalgamas dentales

En la odontología moderna, el material de uso más común para el empaste de los dientes cariados se conoce como *amalgama dental* (una amalgama es una sustancia constituida por la combinación del mercurio con otro u otros metales). En realidad, la amalgama dental está compuesta por tres fases sólidas que tienen estequiometrías que corresponden aproximadamente a Ag_2Hg_3, Ag_3Sn y Sn_8Hg. Los potenciales estándar de reducción de estas fases sólidas son: Hg_2^{2+}/Ag_2Hg_3, 0.85 V; Sn^{2+}/Ag_3Sn, −0.05 V; y Sn^{2+}/Sn_8Hg, −0.13 V.

Quienquiera que muerda un pedazo de papel aluminio (como el que se utiliza en la envoltura de dulces) de tal forma que el papel oprima la amalgama dental, probablemente experimentará un dolor agudo momentáneo. En realidad, lo que sucede es que se crea una celda galvánica en la boca con el aluminio ($E° = -1.66$ V) como el ánodo, la amalgama como el cátodo y la saliva como el electrólito. El contacto entre el papel aluminio y la amalgama pone en cortocircuito a la celda, lo que ocasiona que fluya una corriente débil entre los electrodos. Esta corriente estimula el sensible nervio del diente, provocando una sensación desagradable.

Otro tipo de molestia se produce cuando un metal menos electropositivo entra en contacto con un empaste dental. Por ejemplo, si un empaste hace contacto con una incrustación de oro en un diente cercano, el empaste se corroerá. En este caso, el empaste dental actúa como el ánodo y la incrustación como el cátodo. Con respecto a los valores de $E°$ para las tres fases, se puede observar que la fase Sn_8Hg es la que se corroerá con más probabilidad. Cuando esto sucede, la liberación de iones Sn(II) en la boca produce un sabor metálico desagradable. La corrosión prolongada finalmente dará por resultado otra visita al dentista para que reemplace el empaste dental.

Corrosión de un empaste dental producida por el contacto con una incrustación de oro.

De acuerdo con la figura 19.20 se llevan a cabo los siguientes pasos de conversión para calcular la cantidad de O_2 en moles.

$$\text{corriente} \times \text{tiempo} \rightarrow \text{coulombs} \rightarrow \text{moles de } e^- \rightarrow \text{moles de } O_2$$

Después, mediante la ecuación del gas ideal podemos calcular el volumen de O_2 en litros a TPE. Se puede utilizar un procedimiento similar para H_2.

Solución Primero calculamos el número de coulombs de electricidad que pasan a través de la celda:

$$? \text{ C} = 1.26 \cancel{\text{A}} \times 7.44 \cancel{\text{h}} \times \frac{3\,600 \cancel{\text{s}}}{1 \cancel{\text{h}}} \times \frac{1 \text{ C}}{1 \cancel{\text{A}} \cdot \cancel{\text{s}}} = 3.37 \times 10^4 \text{ C}$$

Después, convertimos el número de coulombs al número de moles de electrones

$$3.37 \times 10^4 \cancel{\text{C}} \times \frac{1 \text{ mol } e^-}{96\,500 \cancel{\text{C}}} = 0.349 \text{ mol } e^-$$

(continúa)

En la semirreacción de oxidación podemos ver que 1 mol de $O_2 \simeq$ 4 moles de e^-. Por tanto, el número de moles de O_2 generados es

$$0.349 \text{ mol } e^- \times \frac{1 \text{ mol } O_2}{4 \text{ mol } e^-} = 0.0873 \text{ mol } O_2$$

El volumen de 0.0873 moles de O_2 a TPE está dado por

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(0.0873 \text{ mol})(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(273 \text{ K})}{1 \text{ atm}} = 1.96 \text{ L}$$

El procedimiento para el hidrógeno es similar. Para simplificar, se combinan los primeros dos pasos para calcular el número de moles de H_2 generado:

$$3.37 \times 10^4 \text{ C} \times \frac{1 \text{ mol } e^-}{96\,500 \text{ C}} \times \frac{1 \text{ mol } H_2}{2 \text{ mol } e^-} = 0.175 \text{ mol } H_2$$

El volumen de 0.175 moles de H_2 a TPE está dado por

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(0.175 \text{ mol})(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(273 \text{ K})}{1 \text{ atm}} = 3.92 \text{ L}$$

Verificación Observe que el volumen de H_2 es el doble del volumen de O_2 (vea la figura 19.18), que es lo que se esperaría de acuerdo con la ley de Avogadro (a la misma temperatura e igual presión, el volumen es directamente proporcional al número de moles de los gases).

Problema similar: 19.49.

Ejercicio de práctica Se hace pasar una corriente constante a través de una celda electrolítica que contiene $MgCl_2$ fundido durante 18 horas. Si se obtienen 4.8×10^5 g de Cl_2, ¿cuál es la corriente en amperes?

Ecuaciones básicas

$E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}}$	(19.1)	Calcula la fem estándar de una celda galvánica.
$\Delta G = -nFE_{\text{celda}}$	(19.2)	Relaciona el cambio de energía libre con la fem de la celda.
$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{\text{celda}}$	(19.3)	Relaciona el cambio de energía libre estándar con la fem estándar de la celda.
$E^\circ_{\text{celda}} = \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln K$	(19.5)	Relaciona la fem estándar de la celda con la constante de equilibrio.
$E^\circ_{\text{celda}} = \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log K$	(19.6)	Relaciona la fem estándar de la celda con la constante de equilibrio.
$E = E^\circ - \frac{0.0257 \text{ V}}{n} \ln Q$	(19.8)	Relaciona la fem de la celda con las concentraciones bajo condiciones de estado no estándar.
$E = E^\circ - \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \log Q$	(19.9)	Relaciona la fem de la celda con las concentraciones bajo condiciones de estado no estándar.

Resumen de conceptos

1. Las reacciones redox implican la transferencia de electrones. Las ecuaciones que representan los procesos redox se balancean con el método del ion-electrón.
2. Todas las reacciones electroquímicas implican la transferencia de electrones y, por tanto, son reacciones redox.
3. En una celda galvánica se produce electricidad gracias a una reacción química espontánea. La oxidación y la reducción se llevan a cabo por separado en el ánodo y en el cátodo, respectivamente, y los electrones fluyen a través de un circuito externo.
4. Las dos partes de una celda galvánica son las semiceldas, y las reacciones en los electrodos son las reacciones de semicelda. Un puente salino permite el flujo de iones entre las semiceldas.
5. La fuerza electromotriz (fem) de una celda es la diferencia de voltaje entre los dos electrodos. En el circuito externo, los electrones fluyen desde el ánodo hacia el cátodo en una celda galvánica. En disolución, los aniones se mueven hacia el ánodo y los cationes hacia el cátodo.
6. La cantidad de electricidad que transporta un mol de electrones es igual a 96 500 C.
7. Los potenciales estándar de reducción indican la tendencia relativa a proceder de las semirreacciones de reducción, y pueden utilizarse para predecir los productos, la dirección y la espontaneidad de las reacciones redox entre diversas sustancias.
8. La disminución de la energía libre de un sistema en una reacción redox espontánea es igual al trabajo eléctrico realizado por el sistema sobre los alrededores, o $\Delta G = -nFE$.
9. La constante de equilibrio de una reacción redox se puede conocer a partir de la fuerza electromotriz estándar de una celda.
10. La ecuación de Nernst establece la relación entre la fem de la celda y las concentraciones de los reactivos y de los productos en condiciones de estado no estándar.
11. Las baterías, formadas por una o más celdas galvánicas, se utilizan ampliamente como fuentes de energía autónomas. Las más conocidas son la batería seca, tal como la celda de Leclanché, la batería de mercurio y la batería o acumulador de plomo de los automóviles. Las celdas de combustible producen energía eléctrica a partir de un suministro continuo de reactivos.
12. La corrosión de los metales, como la oxidación del hierro, es un fenómeno electroquímico.
13. Para inducir una reacción química no espontánea en una celda electrolítica se emplea corriente eléctrica de una fuente externa. La cantidad de producto formado o de reactivo consumido dependerá de la cantidad de electricidad transferida al electrodo.

Términos básicos

Ánodo, p. 842
Batería, p. 857
Cátodo, p. 842
Celda de combustible, p. 860
Celda electrolítica, p. 866
Celda galvánica, p. 841
Corrosión, p. 862
Ecuación de Nernst, p. 853
Electrólisis, p. 866
Electroquímica, p. 838
Constante de Faraday (F), p. 849
Fem estándar ($E°_{celda}$), p. 844
Fuerza electromotriz (fem, E), p. 843
Potencial estándar de reducción, p. 843
Reacción de semicelda, p. 842
Sobrevoltaje, p. 868
Voltaje de la celda, p. 843

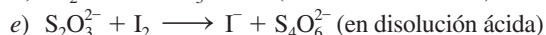
Preguntas y problemas

Balanceo de ecuaciones redox

Problemas

19.1 Balancee las siguientes ecuaciones redox por el método de ion-electrón:

a) $H_2O_2 + Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + H_2O$ (en disolución ácida)

b) $Cu + HNO_3 \longrightarrow Cu^{2+} + NO + H_2O$ (en disolución ácida)

c) $CN^- + MnO_4^- \longrightarrow CNO^- + MnO_2$ (en disolución básica)

d) $Br_2 \longrightarrow BrO_3^- + Br^-$ (en disolución básica)

e) $S_2O_3^{2-} + I_2 \longrightarrow I^- + S_4O_6^{2-}$ (en disolución ácida)

19.2 Balancee las siguientes ecuaciones redox por el método de ion-electrón:

a) $Mn^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow MnO_2 + H_2O$ (en disolución básica)

b) $Bi(OH)_3 + SnO_2^{2-} \longrightarrow SnO_3^{2-} + Bi$ (en disolución básica)

c) $Cr_2O_7^{2-} + C_2O_4^{2-} \longrightarrow Cr^{3-} + CO_2$ (en disolución ácida)

d) $ClO_3^- + Cl^- \longrightarrow Cl_2 + ClO_2$ (en disolución ácida)

Celdas galvánicas y fem estándar

Preguntas de repaso

19.3 Defina los siguientes términos: ánodo, cátodo, voltaje de la celda, fuerza electromotriz, potencial estándar de reducción.

19.4 Describa las características fundamentales de una celda galvánica. ¿Por qué están separados los dos componentes de la celda?

19.5 ¿Cuál es la función del puente salino? ¿Qué tipo de electrólito deberá utilizarse en él?

19.6 ¿Qué es un diagrama de celda? Escriba el diagrama de celda para una celda galvánica compuesta de un electrodo de Al en contacto con una disolución de $Al(NO_3)_3$ 1 *M* y un electrodo de Ag en contacto con una disolución de $AgNO_3$ 1 *M*.

19.7 ¿Cuál es la diferencia entre las semirreacciones que se estudiaron en los procesos redox en el capítulo 4 y las reacciones de semicelda descritas en la sección 19.2?

19.8 Poco después de que una celda de Daniell (vea la figura 19.1) estuvo funcionando, un estudiante se da cuenta de que la fem de la celda comienza a disminuir. ¿Por qué?

19.9 Utilice la información de la tabla 2.1 para calcular la constante de Faraday.

19.10 Discuta la espontaneidad de una reacción electroquímica en función de su fem estándar (E°_{celda}).

Problemas

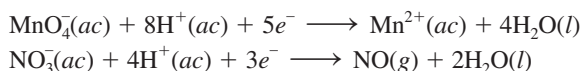
19.11 Calcule la fem estándar de una celda que utiliza las reacciones de semicelda Mg/Mg^{2+} y Cu/Cu^{2+} a 25°C. Escriba la ecuación de la reacción de la celda en condiciones de estado estándar.

19.12 Calcule la fem estándar de una celda que utiliza las reacciones de semicelda Ag/Ag^+ y Al/Al^{3+}. Escriba la ecuación de la reacción de la celda que se lleva a cabo en condiciones de estado estándar.

19.13 Prediga si el Fe^{3+} puede oxidar al ion I^- hasta I_2 en condiciones de estado estándar.

19.14 ¿Cuál de los siguientes reactivos es capaz de oxidar el H_2O a $O_2(g)$ en condiciones de estado estándar? $H^+(ac)$, $Cl^-(ac)$, $Cl_2(g)$, $Cu^{2+}(ac)$, $Pb^{2+}(ac)$, $MnO_4^-(ac)$ (en ácido).

19.15 Para las siguientes semirreacciones:

$$MnO_4^-(ac) + 8H^+(ac) + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + 4H_2O(l)$$
$$NO_3^-(ac) + 4H^+(ac) + 3e^- \longrightarrow NO(g) + 2H_2O(l)$$

prediga si los iones NO_3^- oxidarán el Mn^{2+} a MnO_4^- en condiciones de estado estándar.

19.16 Prediga si las siguientes reacciones sucederán espontáneamente en disolución acuosa a 25°C. Suponga que la concentración inicial de todas las especies disueltas es de 1.0 *M*.

a) $Ca(s) + Cd^{2+}(ac) \longrightarrow Ca^{2+}(ac) + Cd(s)$

b) $2Br^-(ac) + Sn^{2+}(ac) \longrightarrow Br_2(l) + Sn(s)$

c) $2Ag(s) + Ni^{2+}(ac) \longrightarrow 2Ag^+(ac) + Ni(s)$

d) $Cu^+(ac) + Fe^{3+}(ac) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + Fe^{2+}(ac)$

19.17 ¿Cuál especie de cada uno de los siguientes pares es mejor agente oxidante en condiciones de estado estándar? *a)* Br_2 o Au^{3+}, *b)* H_2 o Ag^+, *c)* Cd^{2+} o Cr^{3+}, *d)* O_2 en medio ácido u O_2 en medio básico.

19.18 ¿Cuál especie de cada uno de los siguientes pares es mejor agente reductor en condiciones de estado estándar? *a)* Na o Li, *b)* H_2 o I_2, *c)* Fe^{2+} o Ag, *d)* Br^- o Co^{2+}.

Espontaneidad de las reacciones redox

Preguntas de repaso

19.19 Escriba las ecuaciones que relacionan el ΔG° y la K con la fem estándar de una celda. Defina todos los términos.

19.20 El valor E° de la reacción de una celda es positivo y el de la reacción de otra celda es negativo. ¿La reacción de qué celda formará más productos en equilibrio?

Problemas

19.21 ¿Cuál es la constante de equilibrio de la siguiente reacción a 25°C?

$$Mg(s) + Zn^{2+}(ac) \rightleftharpoons Mg^{2+}(ac) + Zn(s)$$

19.22 La constante de equilibrio de la reacción

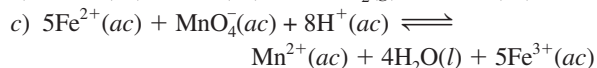
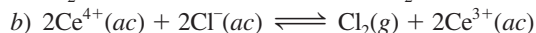
$$Sr(s) + Mg^{2+}(ac) \rightleftharpoons Sr^{2+}(ac) + Mg(s)$$

es de 2.69×10^{12} a 25°C. Calcule el E° de la celda formada por las semiceldas de Sr/Sr^{2+} y Mg/Mg^{2+}.

19.23 Utilice los potenciales estándar de reducción para encontrar la constante de equilibrio de cada una de las siguientes reacciones a 25°C:

a) $Br_2(l) + 2I^-(ac) \rightleftharpoons 2Br^-(ac) + I_2(s)$

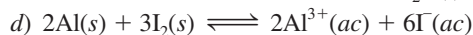
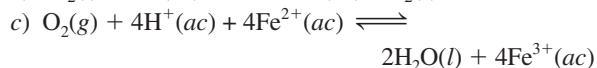
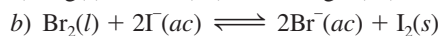
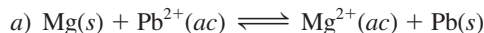
b) $2Ce^{4+}(ac) + 2Cl^-(ac) \rightleftharpoons Cl_2(g) + 2Ce^{3+}(ac)$

c) $5Fe^{2+}(ac) + MnO_4^-(ac) + 8H^+(ac) \rightleftharpoons Mn^{2+}(ac) + 4H_2O(l) + 5Fe^{3+}(ac)$

19.24 Calcule el ΔG° y la K_c de las siguientes reacciones a 25°C:

a) $Mg(s) + Pb^{2+}(ac) \rightleftharpoons Mg^{2+}(ac) + Pb(s)$

b) $Br_2(l) + 2I^-(ac) \rightleftharpoons 2Br^-(ac) + I_2(s)$

c) $O_2(g) + 4H^+(ac) + 4Fe^{2+}(ac) \rightleftharpoons 2H_2O(l) + 4Fe^{3+}(ac)$

d) $2Al(s) + 3I_2(s) \rightleftharpoons 2Al^{3+}(ac) + 6I^-(ac)$

19.25 ¿Qué reacción espontánea se llevará a cabo en condiciones de estado estándar entre los iones Ce^{4+}, Ce^{3+}, Fe^{3+} y Fe^{2+} en disolución acuosa? Calcule el ΔG° y la K_c de la reacción.

19.26 Dado que $E^\circ = 0.52$ V para la reacción de reducción $Cu^+(ac) + e^- \rightarrow Cu(s)$, calcule el E°, el ΔG° y la K de la siguiente reacción a 25°C:

$$2Cu^+(ac) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + Cu(s)$$

Efecto de la concentración sobre la fem de la celda

Preguntas de repaso

19.27 Escriba la ecuación de Nernst y explique todos los términos.

19.28 Escriba la ecuación de Nernst para los siguientes procesos a cierta temperatura T:

a) $Mg(s) + Sn^{2+}(ac) \longrightarrow Mg^{2+}(ac) + Sn(s)$

b) $2Cr(s) + 3Pb^{2+}(ac) \longrightarrow 2Cr^{3+}(ac) + 3Pb(s)$

Problemas

19.29 ¿Cuál es el potencial de una celda formada por las semiceldas de Zn/Zn^{2+} y Cu/Cu^{2+} a 25°C, si $[Zn^{2+}] = 0.25\ M$ y $[Cu^{2+}] = 0.15\ M$?

19.30 Calcule el $E°$, el E y el ΔG de las siguientes reacciones de celda:

a) $Mg(s) + Sn^{2+}(ac) \longrightarrow Mg^{2+}(ac) + Sn(s)$
$[Mg^{2+}] = 0.045\ M$, $[Sn^{2+}] = 0.035\ M$

b) $3Zn(s) + 2Cr^{3+}(ac) \longrightarrow 3Zn^{2+}(ac) + 2Cr(s)$
$[Cr^{3+}] = 0.010\ M$, $[Zn^{2+}] = 0.0085\ M$

19.31 Calcule el potencial estándar de una celda formada por la semicelda de Zn/Zn^{2+} y el EEH. ¿Cuál será la fem de la celda si $[Zn^{2+}] = 0.45\ M$, $P_{H_2} = 2.0$ atm y $[H^+] = 1.8\ M$?

19.32 ¿Cuál es la fem de una celda formada por las semiceldas de Pb^{2+}/Pb y $Pt/H^+/H_2$ si $[Pb^{2+}] = 0.10\ M$, $[H^+] = 0.050\ M$ y $P_{H_2} = 1.0$ atm?

19.33 Con referencia al esquema de la celda que se muestra en la figura 19.1, calcule la proporción de $[Cu^{2+}]/[Zn^{2+}]$ con que se produce espontáneamente la siguiente reacción a 25°C:

$$Cu(s) + Zn^{2+}(ac) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + Zn(s)$$

19.34 Calcule la fem de la siguiente celda de concentración:

$$Mg(s)|Mg^{2+}(0.24\ M)||Mg^{2+}(0.53\ M)|Mg(s)$$

Baterías y celdas de combustible

Preguntas de repaso

19.35 Explique las diferencias entre una celda galvánica primaria —una celda que no es recargable— y un acumulador (por ejemplo, el de plomo), que sí es recargable.

19.36 Analice las ventajas y desventajas de las celdas de combustible sobre las plantas de energía convencionales para la producción de electricidad.

Problemas

19.37 La celda de combustible de hidrógeno y de oxígeno se describe en la sección 19.6. *a)* ¿Qué volumen de $H_2(g)$, almacenado a 25°C a una presión de 155 atm, se necesitaría para que un motor eléctrico funcionara con una corriente de 8.5 A durante 3.0 h? *b)* ¿Qué volumen (en litros) de aire por minuto pasará a través de la celda a 25°C y 1.00 atm para que el motor funcione? Suponga que el aire tiene 20% de O_2 en volumen y que todo el O_2 se consume en la celda. Los demás componentes del aire no participan en las reacciones de esta celda. Suponga comportamiento de gas ideal.

19.38 Calcule la fem estándar de la celda de combustible de propano descrita en la página 862 a 25°C, considerando que el ΔG_f° del propano es de −23.5 kJ/mol.

Corrosión

Preguntas de repaso

19.39 Los utensilios de acero, como las tuercas y los tornillos, suelen recubrirse con una delgada capa de cadmio. Explique qué función tiene esta capa.

19.40 El "hierro galvanizado" es una hoja de acero recubierta con zinc; las latas de "estaño" se fabrican de hojas de acero recubiertas con estaño. Describa qué función tienen estos recubrimientos y la electroquímica de las reacciones de corrosión que suceden cuando un electrólito entra en contacto con la superficie raspada de una hoja de hierro galvanizado o una lata de estaño.

19.41 La plata empañada contiene Ag_2S. Las manchas de los utensilios de plata se pueden remover sumergiéndolos en un recipiente de aluminio que contenga una disolución de un electrólito inerte, tal como el NaCl. Explique el principio electroquímico de este procedimiento. [El potencial estándar de reducción de la reacción de semicelda $Ag_2S(s) + 2e^- \rightarrow 2Ag(s) + S^{2-}(ac)$ es de –0.71 V.]

19.42 La tendencia del hierro a oxidarse depende del pH de la disolución. Explique esto.

Electrólisis

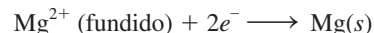
Preguntas de repaso

19.43 ¿Qué diferencia existe entre una celda galvánica (como la de Daniell) y una celda electrolítica?

19.44 Describa la electrólisis de una solución acuosa de KNO_3.

Problemas

19.45 La semirreacción en un electrodo es

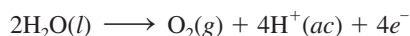
$$Mg^{2+}\ (\text{fundido}) + 2e^- \longrightarrow Mg(s)$$

Calcule los gramos de magnesio que se formarán al aplicar 1.00 F al electrodo.

19.46 Considere la electrólisis del cloruro de bario fundido, $BaCl_2$. *a)* Escriba las semirreacciones. *b)* ¿Cuántos gramos de bario metálico se generan al pasar 0.50 A durante 30 minutos?

19.47 Considerando únicamente el costo de la electricidad, ¿sería más barato producir una tonelada de sodio o una tonelada de aluminio por electrólisis?

19.48 Si el costo de la electricidad para producir magnesio por electrólisis de cloruro de magnesio fundido es de 155 dólares por tonelada de metal, ¿cuál sería el costo (en dólares) de la electricidad necesaria para producir: *a)* 10.0 toneladas de aluminio, *b)* 30.0 toneladas de sodio, *c)* 50.0 toneladas de calcio?

19.49 Una de las semirreacciones de la electrólisis del agua es

$$2H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4H^+(ac) + 4e^-$$

Si se recogen 0.076 L de O_2 a 25°C y 755 mmHg, ¿cuántas moles de electrones tuvieron que hacerse pasar a través de la disolución?

19.50 ¿Cuántas moles de electrones se necesitan para producir: *a*) 0.84 L de O_2 a exactamente 1 atm y 25°C a partir de una disolución acuosa de H_2SO_4; *b*) 1.50 L de Cl_2 a 750 mmHg a 20°C a partir de NaCl fundido; *c*) 6.0 g de Sn a partir de $SnCl_2$ fundido?

19.51 Calcule qué cantidades de Cu y Br_2 se producen en 1.0 h en unos electrodos inertes en contacto con una disolución de $CuBr_2$ al pasar una corriente de 4.50 A.

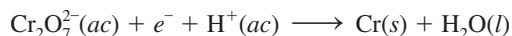
19.52 Durante la electrólisis de una disolución acuosa de $AgNO_3$ se depositaron 0.67 g de Ag después de cierto tiempo. *a*) Escriba la semirreacción de la reducción de la Ag^+. *b*) ¿Cuál es la probable semirreacción de oxidación? *c*) Calcule la cantidad de electricidad (en coulombs) utilizada.

19.53 Se pasa una corriente continua a través de $CoSO_4$ fundido hasta que se producen 2.35 g de cobalto metálico. Calcule el número de coulombs de electricidad utilizados.

19.54 Una corriente eléctrica constante fluye durante 3.75 h a través de dos celdas electrolíticas conectadas en serie. Una de ellas contiene una disolución de $AgNO_3$ y la otra una disolución de $CuCl_2$. Durante este tiempo se depositan 2.00 g de plata en la primera celda. *a*) ¿Cuántos gramos de cobre se depositaron en la segunda celda? *b*) ¿Cuál es el flujo de corriente, en amperes?

19.55 ¿Cuál es la velocidad de producción (en kg por hora) de gas cloro en una celda electrolítica que utiliza NaCl acuoso como electrólito y por la cual pasa una corriente de 1.500×10^3 A? La eficiencia del ánodo para la oxidación del Cl^- es de 93.0%.

19.56 El recubrimiento de cromo se aplica por electrólisis a objetos suspendidos en una disolución de dicromato, de acuerdo con la siguiente semirreacción (no balanceada):

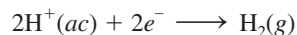
$$Cr_2O_7^{2-}(ac) + e^- + H^+(ac) \longrightarrow Cr(s) + H_2O(l)$$

¿Cuánto tiempo (en horas) tomaría aplicar un recubrimiento de cromo de 1.0×10^{-2} mm de espesor a la defensa de un auto, cuya área superficial es de 0.25 m^2, en una celda electrolítica en la que pasa una corriente de 25.0 A? (La densidad del cromo es de 7.19 g/cm^3.)

19.57 Al pasar una corriente de 0.750 A durante 25.0 minutos en una disolución de $CuSO_4$, se depositaron 0.369 g de cobre. Con esta información calcule la masa molar del cobre.

19.58 Mediante el paso de una corriente de 3.00 A durante 304 s, se depositaron 0.300 g de cobre a partir de una disolución de $CuSO_4$. Calcule el valor de la constante de Faraday.

19.59 En cierto experimento de electrólisis se depositaron 1.44 g de Ag en una celda que contenía una disolución acuosa de $AgNO_3$, mientras que en otra celda, conectada en serie con la celda de $AgNO_3$ y que contenía una disolución acuosa de XCl_3, se depositaron 0.120 g de cierto metal X. Calcule la masa molar de X.

19.60 Una de las semirreacciones de la electrólisis del agua es

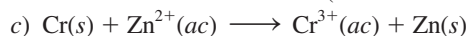
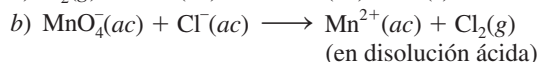
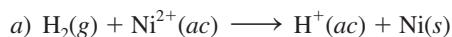
$$2H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$$

Si se recogen 0.845 L de H_2 a 25°C y 782 mmHg, ¿cuántas moles de electrones tuvieron que pasar a través de la disolución?

Problemas adicionales

19.61 Para cada una de las siguientes reacciones redox, *i*) escriba las semirreacciones; *ii*) escriba la ecuación balanceada para la reacción global; *iii*) determine en qué dirección procederá la reacción de manera espontánea en condiciones de estado estándar:

a) $H_2(g) + Ni^{2+}(ac) \longrightarrow H^+(ac) + Ni(s)$

b) $MnO_4^-(ac) + Cl^-(ac) \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + Cl_2(g)$ (en disolución ácida)

c) $Cr(s) + Zn^{2+}(ac) \longrightarrow Cr^{3+}(ac) + Zn(s)$

19.62 La oxidación de 25.0 mL de una disolución de Fe^{2+} consume 26.0 mL de una disolución de $K_2Cr_2O_7$ 0.0250 *M* en un medio ácido. Balancee la siguiente ecuación y calcule la concentración molar del Fe^{2+}:

$$Cr_2O_7^{2-} + Fe^{2+} + H^+ \longrightarrow Cr^{3+} + Fe^{3+}$$

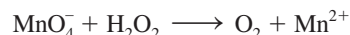
19.63 El SO_2 presente en el aire es el principal responsable del fenómeno de la lluvia ácida. La concentración de SO_2 se puede determinar por valoración con una disolución valorada de permanganato, de la siguiente forma:

$$5SO_2 + 2MnO_4^- + 2H_2O \longrightarrow 5SO_4^{2-} + 2Mn^{2+} + 4H^+$$

Calcule el número de gramos de SO_2 presentes en una muestra de aire si en la valoración se consumen 7.37 mL de una disolución de $KMnO_4$ 0.00800 *M*.

19.64 Una muestra de un mineral de hierro de 0.2792 g se disolvió en un exceso de una disolución ácida diluida. Todo el hierro se convirtió primero en iones Fe(II). Para valorar la disolución se necesitaron 23.30 mL de $KMnO_4$ 0.0194 *M* para la oxidación a iones Fe(III). Calcule el porcentaje en masa de hierro en el mineral.

19.65 La concentración de una disolución de peróxido de hidrógeno se puede determinar adecuadamente por valoración con una disolución estándar de permanganato de potasio en medio ácido, de acuerdo con la siguiente ecuación no balanceada:

$$MnO_4^- + H_2O_2 \longrightarrow O_2 + Mn^{2+}$$

a) Balancee esta ecuación. *b*) Si se consumieron 36.44 mL de una disolución de $KMnO_4$ 0.01652 *M* para oxidar completamente 25.00 mL de una disolución de H_2O_2, calcule la molaridad de esta disolución.

19.66 El ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) está presente en muchas plantas y verduras. *a*) Balancee la siguiente ecuación en disolución ácida:

$$MnO_4^- + C_2O_4^{2-} \longrightarrow Mn^{2+} + CO_2$$

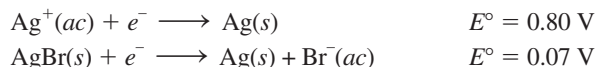
b) Si una muestra de 1.00 g de $H_2C_2O_4$ consume 24.0 mL de disolución de $KMnO_4$ 0.0100 *M* para que se alcance el punto de equivalencia, ¿cuál es el porcentaje en masa de $H_2C_2O_4$ en la muestra?

19.67 Complete la tabla siguiente. Determine en qué casos la reacción de la celda es espontánea o no espontánea, o está en equilibrio.

E	ΔG	Reacción de la celda
> 0		
	> 0	
$= 0$		

19.68 El oxalato de calcio (CaC_2O_4) es insoluble en agua. Esta propiedad se ha utilizado para medir la cantidad de iones Ca^{2+} en la sangre. El oxalato de calcio aislado de la sangre se disuelve en ácido y se valora con una disolución estándar de $KMnO_4$, como se describió en el problema 19.66. En una prueba se encuentra que el oxalato de calcio, aislado de una muestra de 10.0 mL de sangre, consume 24.2 mL de $KMnO_4$ 9.56×10^{-4} *M* en la valoración. Calcule el número de miligramos de calcio por mililitro de sangre.

19.69 Con la siguiente información, calcule el producto de solubilidad del AgBr:

$$Ag^{+}(ac) + e^{-} \longrightarrow Ag(s) \qquad E^\circ = 0.80\text{ V}$$
$$AgBr(s) + e^{-} \longrightarrow Ag(s) + Br^{-}(ac) \qquad E^\circ = 0.07\text{ V}$$

19.70 Considere la celda galvánica formada por un EEH y una semicelda que utiliza la reacción $Ag^{+}(ac) + e^{-} \rightarrow Ag(s)$. *a*) Calcule el potencial estándar de la celda. *b*) ¿Cuál es la reacción espontánea de la celda en condiciones de estado estándar? *c*) Calcule el potencial de la celda cuando el valor de $[H^{+}]$ en el electrodo de hidrógeno cambia a: *i*) 1.0×10^{-2} *M* y *ii*) 1.0×10^{-5} *M*. Los demás reactivos se mantienen en condiciones de estado estándar. *d*) De acuerdo con el arreglo de esta celda sugiera un diseño para un potenciómetro.

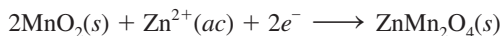
19.71 Una celda galvánica está formada de un electrodo de plata en contacto con 346 mL de una disolución de $AgNO_3$ 0.100 *M* y un electrodo de magnesio en contacto con 288 mL de una disolución de $Mg(NO_3)_2$ 0.100 *M*. *a*) Calcule el *E* de la celda a 25°C. *b*) Se pasa una corriente a través de la celda hasta que se depositan 1.20 g de plata en el electrodo de plata. Calcule el E de la celda en esta etapa.

19.72 Explique por qué razón el gas cloro se puede preparar al electrolizar una disolución acuosa de NaCl, en tanto que el gas flúor no se puede preparar por electrólisis de una disolución acuosa de NaF.

19.73 Calcule la fem de la siguiente celda de concentración a 25°C:

$$Cu(s)|Cu^{2+}(0.080\ M)\|Cu^{2+}(1.2\ M)|Cu(s)$$

19.74 La reacción catódica en la celda de Leclanché está dada por la reacción

$$2MnO_2(s) + Zn^{2+}(ac) + 2e^{-} \longrightarrow ZnMn_2O_4(s)$$

Si una celda de Leclanché produce una corriente de 0.0050 A, calcule cuántas horas durará esta corriente si inicialmente hay 4.0 g de MnO_2 en la celda. Suponga que hay un exceso de iones Zn^{2+}.

19.75 Suponga que se le pide verificar experimentalmente las reacciones de los electrodos que se muestran en el ejemplo 19.8. Además del equipo y de la disolución, se le dan dos trozos de papel tornasol, uno azul y otro rojo. Describa los pasos que seguiría en este experimento.

19.76 Durante varios años no se tenía claro si los iones mercurio(I) existían en disolución como Hg^{+} o como Hg_2^{2+}. Para distinguir entre estas dos posibilidades se podría establecer el siguiente sistema:

$$Hg(l)|\text{ soln A}\|\text{soln B}|Hg(l)$$

donde la disolución A contiene 0.263 g de nitrato de mercurio(I) por litro y la disolución B contiene 2.63 g de nitrato de mercurio(I) por litro. Si la fem medida para esta celda es de 0.0289 V a 18°C, ¿qué se podría concluir acerca de la naturaleza de los iones mercurio(I)?

19.77 Una disolución acuosa de KI, a la cual se añadieron unas gotas de fenolftaleína, se electrolizó con un dispositivo como el que se muestra a continuación:

Describa lo que observaría en el ánodo y en el cátodo. (*Ayuda:* El yodo molecular es sólo ligeramente soluble en agua, pero en presencia de iones I^{-}, forma iones I_3^{-} de color café [vea el problema 12.98].)

19.78 Un trozo de magnesio metálico que pesa 1.56 g se sumerge en 100.0 mL de $AgNO_3$ 0.100 *M* a 25°C. Calcule los valores de $[Mg^{2+}]$ y $[Ag^{+}]$ en disolución en el equilibrio. ¿Cuál es la masa de magnesio remanente? El volumen permanece constante.

19.79 Describa un experimento que le permita determinar cuál es el cátodo y cuál es el ánodo en una celda galvánica que utiliza electrodos de cobre y de zinc.

19.80 Una disolución acidificada se electrolizó usando electrodos de cobre. Al pasar una corriente constante de 1.18 A, el ánodo perdió 0.584 g después de 1.52×10^{3} s. *a*) ¿Cuál es el gas producido en el cátodo y cuál su volumen a TPE? *b*) Dado que la carga de un electrón es de 1.6022×10^{-19} C, calcule el número de Avogadro. Suponga que el cobre se oxida a iones Cu^{2+}.

19.81 En cierto experimento de electrólisis donde participan iones Al^{3+}, se recuperan 60.2 g de Al cuando se utiliza una corriente de 0.352 A. ¿Cuántos minutos duró la electrólisis?

19.82 Considere la oxidación del amoniaco:

$$4NH_3(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2N_2(g) + 6H_2O(l)$$

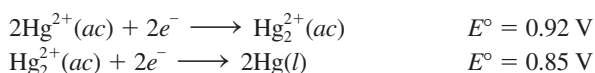
a) Calcule el $\Delta G°$ de la reacción. *b*) Si esta reacción fuera a utilizarse en una celda de combustible, ¿cuál debería ser el potencial estándar de la celda?

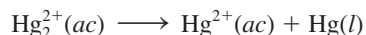
19.83 Cuando una disolución acuosa que contiene una sal de oro(III) se electroliza, el oro metálico se deposita en el cátodo, y en el ánodo se genera gas oxígeno. *a*) Si 9.26 g de Au se depositan en el cátodo, calcule el volumen (en litros) que se genera de O_2 a 23°C y 747 mmHg. *b*) ¿Cuál es la corriente que se usa si el proceso electrolítico toma 2.00 h?

19.84 En un experimento de electrólisis un estudiante pasa la misma cantidad de electricidad a través de dos celdas electrolíticas, una de ellas contiene una sal de plata y la otra una sal de oro. Al paso del tiempo, encuentra que se han depositado 2.64 g de Ag y 1.61 g de Au en los cátodos. ¿Cuál es el estado de oxidación del oro en la sal de oro?

19.85 A la gente que vive en los países con clima frío, donde abunda la nieve, se les advierte que no calienten sus cocheras en el invierno. ¿En qué base electroquímica se fundamenta esta recomendación?

19.86 Dadas

$$2Hg^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Hg_2^{2+}(ac) \qquad E° = 0.92 \text{ V}$$
$$Hg_2^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow 2Hg(l) \qquad E° = 0.85 \text{ V}$$

calcule el $\Delta G°$ y la K del siguiente proceso a 25°C:

$$Hg_2^{2+}(ac) \longrightarrow Hg^{2+}(ac) + Hg(l)$$

(La reacción anterior es un ejemplo de una *reacción de desproporción*, donde un elemento que está en un estado de oxidación es oxidado y reducido al mismo tiempo.)

19.87 El flúor (F_2) se obtiene por electrólisis de fluoruro de hidrógeno líquido (HF) que contiene fluoruro de potasio (KF). *a*) Escriba las reacciones de semicelda y la reacción global del proceso. *b*) ¿Cuál es la razón de agregar KF? *c*) Calcule el volumen de F_2 (en litros) recogido a 24.0°C y 1.2 atm después de electrolizar la disolución durante 15 h con una corriente de 502 A.

19.88 300 mL de una disolución de NaCl se electrolizaron durante 6.00 minutos. Si el pH de la disolución final fue de 12.24, calcule la corriente promedio utilizada.

19.89 El cobre se purifica industrialmente por electrólisis. El cobre impuro actúa como ánodo, mientras que el cátodo es de cobre puro. Los electrodos se sumergen en una disolución de $CuSO_4$. Durante la electrólisis, el cobre del ánodo entra a la disolución como Cu^{2+}, en tanto que los iones Cu^{2+} se reducen en el cátodo. *a*) Escriba las reacciones de semicelda y la reacción global para este proceso electrolítico. *b*) Suponga que el ánodo estaba contaminado con Zn y Ag. Explique qué le sucede a estas impurezas durante la electrólisis. *c*) ¿Cuántas horas llevará obtener 1.00 kg de Cu con una corriente de 18.9 A?

19.90 Una disolución acuosa de una sal de platino se electroliza con una corriente de 2.50 A por 2.00 horas. Como resultado, se forman 9.09 g de Pt metálico en el cátodo. Calcule la carga de los iones Pt en esta disolución.

19.91 Considere una celda galvánica que consta de un electrodo de magnesio en contacto con $Mg(NO_3)_2$ 1.0 *M* y un electrodo de cadmio que hace contacto con $Cd(NO_3)_2$ 1.0 *M*. Calcule el $E°$ de la celda y dibuje un diagrama en el que se muestren el cátodo, el ánodo y la dirección del flujo de electrones.

19.92 Una corriente de 6.00 A pasa durante 3.40 horas a través de una celda electrolítica que contiene ácido sulfúrico diluido. Si el volumen de O_2 gaseoso generado en el ánodo es de 4.26 L (a TPE), calcule la carga (en coulombs) de un electrón.

19.93 El oro no se disuelve en ácido nítrico ni en ácido clorhídrico concentrados. Sin embargo, sí se disuelve en una mezcla de los dos ácidos (una parte de HNO_3 y tres partes de HCl en volumen), conocida como *agua regia*. *a*) Escriba la ecuación balanceada de esta reacción. (*Sugerencia:* Entre los productos formados figuran $HAuCl_4$ y NO_2.) *b*) ¿Cuál es la función del HCl?

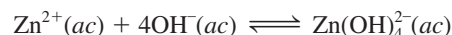
19.94 Explique por qué las celdas galvánicas que más se utilizan dan voltajes de no más de 1.5 a 2.5 V. ¿Cuáles son las perspectivas para el desarrollo experimental de celdas galvánicas que suministren voltajes de 5 V o más?

19.95 Una varilla de plata y un EEH se sumergen en una disolución acuosa saturada de oxalato de plata, $Ag_2C_2O_4$ a 25°C. La diferencia de potencial medido entre la varilla y el EEH es de 0.589 V, con la varilla positiva. Calcule la constante del producto de solubilidad del oxalato de plata.

19.96 El zinc es un metal anfótero; es decir, reacciona con ácidos y con bases. El potencial estándar de reducción es de –1.36 V para la reacción

$$Zn(OH)_4^{2-}(ac) + 2e^- \longrightarrow Zn(s) + 4OH^-(ac)$$

Calcule la constante de formación (K_f) para la reacción:

$$Zn^{2+}(ac) + 4OH^-(ac) \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-}(ac)$$

19.97 Utilice los datos de la tabla 19.1 para determinar si el peróxido de hidrógeno puede experimentar una reacción de dismutación en un medio ácido: $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$.

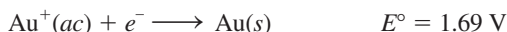
19.98 Las magnitudes (pero *no* los signos) de los potenciales estándar de reducción de dos metales X y Y son:

$$Y^{2+} + 2e^- \longrightarrow Y \qquad |E°| = 0.34 \text{ V}$$
$$X^{2+} + 2e^- \longrightarrow X \qquad |E°| = 0.25 \text{ V}$$

donde la notación | | significa que sólo se muestra la magnitud (pero no el signo) del valor de $E°$. Cuando se conectan las semiceldas de X y Y los electrones fluyen desde X hacia Y. Cuando X se conecta a un EEH, los electrones fluyen desde X hacia el EEH. *a*) ¿Los valores de $E°$ de las reacciones de semicelda son positivos o negativos? *b*) ¿Cuál es la fem estándar de una celda formada por X y Y?

19.99 Una celda galvánica se construye de la siguiente manera: una semicelda consta de un alambre de platino sumergido en una disolución que contiene Sn^{2+} 1.0 *M* y Sn^{4+} 1.0 *M*; la otra semicelda tiene una varilla de talio sumergida en una disolución de Tl^{+} 1.0 *M*. *a*) Escriba las reacciones de semicelda y la reacción global. *b*) ¿Cuál es la constante de equilibrio a 25°C? *c*) ¿Cuál será el voltaje de la celda si la concentración de Tl^{+} se incrementa diez veces? ($E^{\circ}_{Tl^{+}/Tl} = -0.34$ V.)

19.100 Dado el potencial estándar de reducción del Au^{3+} en la tabla 19.1 y

$$Au^{+}(ac) + e^{-} \longrightarrow Au(s) \qquad E^{\circ} = 1.69 \text{ V}$$

conteste lo siguiente: *a*) ¿Por qué el oro no se opaca con el aire? *b*) ¿La siguiente reacción de dismutación podrá llevarse a cabo espontáneamente?

$$3Au^{+}(ac) \longrightarrow Au^{3+}(ac) + 2Au(s)$$

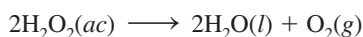
c) Prediga la reacción entre el oro y el flúor gaseoso.

19.101 La ingestión de una cantidad muy pequeña de mercurio no se considera peligrosa. ¿Esta aseveración seguiría siendo válida si en el jugo gástrico del estómago hubiera ácido nítrico en lugar de ácido clorhídrico?

19.102 Cuando se valoran 25.0 mL de una disolución que contiene iones Fe^{2+} y Fe^{3+} con 23.0 mL de $KMnO_4$ 0.0200 *M* (en ácido sulfúrico diluido), todos los iones Fe^{2+} se oxidan a iones Fe^{3+}. La disolución se trata después con Zn metálico para convertir todos los iones Fe^{3+} a iones Fe^{2+}. Por último, a la disolución se le agregan 40.0 mL de la misma disolución de $KMnO_4$ para oxidar los iones Fe^{2+} a Fe^{3+}. Calcule las concentraciones molares de los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} en la disolución original.

19.103 Considere la celda de Daniell que se muestra en la figura 19.1. Cuando se observa externamente, el ánodo parece ser negativo y el cátodo positivo (los electrones fluyen del ánodo al cátodo). Sin embargo, en una disolución los aniones se mueven hacia el ánodo, lo cual significa que debe ser positivo para los aniones. Como el ánodo no puede ser al mismo tiempo positivo y negativo, dé una explicación para esta situación aparentemente contradictoria.

19.104 Utilice los datos de la tabla 19.1 para mostrar que la descomposición del H_2O_2 (una reacción de dismutación) es espontánea a 25°C.

$$2H_2O_2(ac) \longrightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$$

19.105 La concentración de ácido sulfúrico en un acumulador de plomo que ha dado servicio en un automóvil durante cierto tiempo se ha reducido de 38% en masa (densidad = 1.29 g/mL) a 26% en masa (1.19 g/mL). Suponga que el volumen del ácido permanece constante en 724 mL. *a*) Calcule la carga total en coulombs suministrada por el acumulador. *b*) ¿Cuánto tiempo (en horas) tomará recargar la batería para tener la concentración original de ácido sulfúrico utilizando una corriente de 22.4 amperes?

19.106 Considere una celda de Daniell que opera en condiciones de estado no estándar. Suponga que la reacción de la celda está multiplicada por dos. ¿Qué efecto tendrá esto en cada una de las siguientes cantidades en la ecuación de Nernst? *a*) *E*, *b*) E°, *c*) *Q*, *d*) ln *Q* y *e*) *n*.

19.107 Una cuchara se cubrió con plata mediante un proceso de electrólisis en una disolución de $AgNO_3$. *a*) Elabore un diagrama para este proceso. *b*) Si se depositaron 0.884 g de Ag en la cuchara a una corriente constante de 18.5 mA, ¿cuánto tiempo (en minutos) llevó el proceso electrolítico?

19.108 ¿El F_2 se podrá convertir en un agente oxidante más fuerte si se incrementa la concentración de H^{+}? Explique su respuesta.

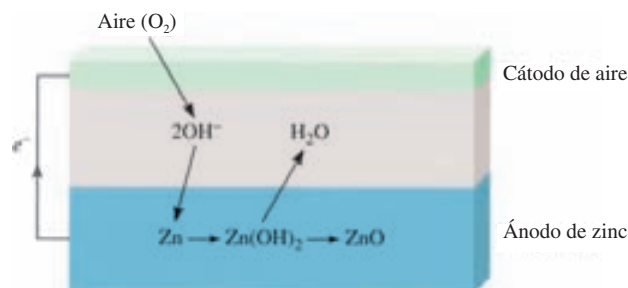
19.109 El interés por los autos eléctricos ha aumentado notablemente. Enumere algunas ventajas y desventajas de los autos eléctricos en comparación con los automóviles de motor de combustión interna.

19.110 Calcule la presión de H_2 (en atm) necesaria para mantener el equilibrio en la siguiente reacción a 25°C:

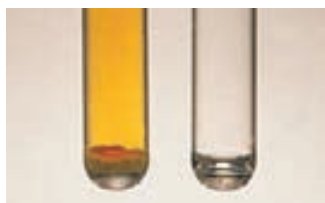
$$Pb(s) + 2H^{+}(ac) \rightleftharpoons Pb^{2+}(ac) + H_2(g)$$

dado que $[Pb^{2+}] = 0.035$ *M* y la disolución se mantiene a un pH de 1.60.

19.111 Un trozo de una cinta de magnesio y un alambre de cobre se sumergen parcialmente en una disolución de HCl 0.1 *M* contenida en un vaso. Los metales se conectan externamente con otra pieza de alambre metálico. En las superficies de Cu y Mg se aprecian las burbujas que se desprenden. *a*) Escriba las ecuaciones que representen las reacciones que se llevan a cabo en los metales. *b*) ¿Qué evidencia visual buscaría para demostrar que el Cu no se oxida a Cu^{2+}? *c*) En alguna etapa se le añade una disolución de NaOH al vaso para neutralizar el HCl. Si se añade más NaOH se forma un precipitado blanco. ¿De qué es el precipitado?

19.112 La batería de zinc y aire promete mucho para los automóviles eléctricos debido a que es ligera y recargable:

La transformación neta es $Zn(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow ZnO(s)$. *a*) Escriba las semirreacciones en los electrodos de zinc y aire y calcule la fem estándar de la batería a 25°C. *b*) Calcule la fem en condiciones reales de operación, cuando la presión parcial de oxígeno es de 0.21 atm. *c*) ¿Cuál es la densidad de energía (medida como la

energía en kilojoules que puede obtenerse a partir de un kilogramo de metal) del electrodo de zinc? *d*) Si se debe extraer una corriente de 2.1×10^5 A de la batería de zinc y aire, ¿qué volumen de aire (en litros) habría que suministrar a la batería por segundo? Suponga que la temperatura es de 25°C y que la presión parcial de oxígeno es de 0.21 atm.

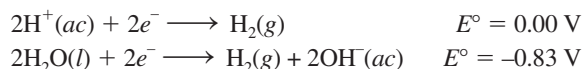
19.113 Calcule el $E°$ de las reacciones de mercurio con: *a*) HCl 1 *M* y *b*) HNO_3 1 *M*. ¿Qué ácido oxidará el Hg a Hg_2^{2+} en condiciones de estado estándar? ¿Puede identificar cuál de los tubos de ensayo que se muestran en seguida contiene HNO_3 y Hg, y cuál contiene HCl y Hg?

19.114 Dado que todos los metales alcalinos reaccionan con agua, no es posible medir directamente el potencial estándar de reducción de estos metales como en el caso, por ejemplo, del zinc. Un método indirecto es considerar la siguiente reacción hipotética

$$Li^+(ac) + \tfrac{1}{2}H_2(g) \longrightarrow Li(s) + H^+(ac)$$

Empleando la ecuación adecuada presentada en este capítulo y los datos termodinámicos del apéndice 3, calcule el $E°$ de la reacción $Li^+(ac) + e^- \rightarrow Li(s)$ a 298 K. Compare su resultado con el de la tabla 19.1. (Busque la constante de Faraday en la cubierta interna del texto.)

19.115 Una celda galvánica que utiliza semiceldas de Mg/Mg^2 y Cu/Cu^{2+} opera en condiciones de estado estándar a 25°C, y cada compartimiento tiene un volumen de 218 mL. La celda produce 0.22 A por 31.6 h. *a*) ¿Cuántos gramos de Cu se depositan? *b*) ¿Cuál es la $[Cu^{2+}]$ remanente?

19.116 Dados los siguientes potenciales estándar de reducción, calcule el producto iónico K_w para el agua a 25°C:

$$2H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) \qquad E° = 0.00 \text{ V}$$
$$2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(ac) \qquad E° = -0.83 \text{ V}$$

Problemas especiales

19.117 Compare las ventajas y desventajas de una celda de combustible, como la celda de combustible de oxígeno y de hidrógeno y una estación alimentada por carbón para generar electricidad.

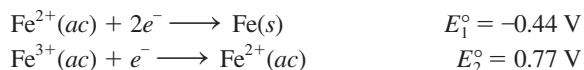
19.118 Las baterías de plomo se clasifican según el parámetro ampere-hora, esto es, el número de amperes que pueden suministrar en una hora. *a*) Demuestre que 1 A · h = 3 600 C. *b*) Los ánodos de plomo de cierto acumulador de plomo tienen una masa total de 406 g. Calcule la capacidad teórica máxima del acumulador en ampere-hora. Explique por qué en la práctica no se obtiene tanta energía del acumulador. (*Sugerencia:* Suponga que todo el plomo se utilizará en la reacción electroquímica y consulte las reacciones de electrodo en la página 858.) *c*) Calcule el $E°_{celda}$ y el $\Delta G°$ del acumulador.

19.119 Utilice las ecuaciones (18.10) y (19.3) para calcular los valores de la fem de la celda de Daniell a 25 y 80°C. Comente sus resultados. ¿Qué suposiciones se utilizan en la derivación? (*Sugerencia:* Necesitará los datos termodinámicos del apéndice 3.)

19.120 Una compañía constructora está instalando una alcantarilla de hierro (un tubo cilíndrico grande) con una longitud de 40.0 m y un radio de 0.900 m. Para evitar la corrosión, la alcantarilla debe galvanizarse. Este proceso se lleva a cabo pasando una hoja de hierro de las dimensiones adecuadas a través de una celda electrolítica con iones Zn^{2+}, haciendo uso de grafito como el ánodo y la hoja de hierro como el cátodo. Si el voltaje es de 3.26 V, ¿cuál es el costo de la electricidad por depositar una capa de 0.200 mm de espesor si la eficiencia del proceso es de 95%? La tarifa de electricidad es de $0.12 por kilowatt hora (kWh), donde 1 W = 1 J/s y la densidad del Zn es de 7.14 g/cm^3.

19.121 9.00×10^2 mL de MgI_2 0.200 *M* se electrolizó. Como resultado, se generó gas hidrógeno en el cátodo y se formó yodo en el ánodo. El volumen de hidrógeno recabado a 26°C y 779 mmHg fue de 1.22×10^3 mL. *a*) Calcule la carga en coulombs consumida en el proceso. *b*) ¿Cuánto tiempo (en minutos) duró la electrólisis si se usó una corriente de 7.55 A? *c*) En el proceso se formó un precipitado blanco, ¿qué era y cuál fue su masa en gramos? Suponga que el volumen de la disolución era constante.

19.122 Con base en los siguientes potenciales estándar de reducción:

$$Fe^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Fe(s) \qquad E_1° = -0.44 \text{ V}$$
$$Fe^{3+}(ac) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(ac) \qquad E_2° = 0.77 \text{ V}$$

calcule el potencial estándar de reducción para la semirreacción

$$Fe^{3+}(ac) + 3e^- \longrightarrow Fe(s) \qquad E_3° = ?$$

19.123 Se construye una celda galvánica al sumergir un trozo de alambre de cobre en 25.0 mL de una disolución de $CuSO_4$ 0.20 *M* y una tira de zinc en 25 mL de una disolución de $ZnSO_4$ 0.20 *M*. *a*) Calcule la fem de la celda a 25°C y prediga lo que sucedería si se agrega un poco de disolu-

ción concentrada de NH_3 a: *i*) la disolución de $CuSO_4$ y *ii*) la disolución de $ZnSO_4$. Suponga que el volumen en cada compartimiento se mantiene en 25.0 mL. *b*) En otro experimento se añadieron 25.0 mL de NH_3 3.00 *M* a la disolución de $CuSO_4$. Si la fem de la celda es de 0.68 V, calcule la constante de formación (K_f) del $Cu(NH_3)_4^{2+}$.

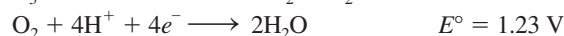
19.124 Calcule la constante de equilibrio para la siguiente reacción a 298 K:

$$Zn(s) + Cu^{2+}(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + Cu(s)$$

19.125 Para eliminar la empañadura (Ag_2S) de una cuchara de plata, un estudiante realizó lo siguiente: primero colocó la cuchara en una cacerola grande con agua cubriéndola por completo. Luego, agregó unas cucharadas de bicarbonato de sodio (polvo de hornear), que se disolvió con facilidad. Por último, colocó un pedazo de papel de aluminio al fondo de la cacerola en contacto con la cuchara y después calentó la disolución a aproximadamente 80°C. Después de pocos minutos, sacó la cuchara y la enjuagó con agua fría. La empañadura desapareció y la cuchara recuperó su apariencia brillante. *a*) Describa con ecuaciones la base electroquímica del procedimiento. *b*) Agregar NaCl en lugar de $NaHCO_3$ también hubiera funcionado, debido a que ambos compuestos son electrólitos fuertes. ¿Cuál es la ventaja adicional de haber utilizado $NaHCO_3$? (*Atención:* Considere el pH de la disolución.) *c*) ¿Cuál fue el propósito de haber calentado la disolución? *d*) Algunos limpiadores comerciales contienen un líquido (o pasta) que es una disolución de HCl diluido. Al frotar la cuchara con el fluido también se elimina la empañadura. Mencione dos desventajas de utilizar este procedimiento en comparación con el que se describió anteriormente.

19.126 El ion nitrito (NO_2^-) en el suelo, por la acción de la bacteria *Nitrobacter agilis*, se oxida para formar ion nitrato (NO_3^-) en presencia de oxígeno. Las semirreacciones de la reducción son:

$$NO_3^- + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow NO_2^- + H_2O \qquad E° = 0.42\ V$$

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O \qquad E° = 1.23\ V$$

Calcule el rendimiento de síntesis de ATP por mol de nitrito oxidado. (*Sugerencia:* Véase la sección 18.7.)

19.127 El flúor es un gas altamente reactivo que ataca al agua para formar HF y otros productos. Siga el procedimiento del problema 19.114 para mostrar cómo puede determinar indirectamente la reducción estándar para el flúor como se muestra en la tabla 19.1.

19.128 Como se mencionó en la página 856, una celda de concentración deja de funcionar cuando las concentraciones de sus dos compartimientos son iguales. En esta etapa, ¿es posible generar una fem de la celda al ajustar otro parámetro sin cambiar las concentraciones? Explique.

Respuestas a los ejercicios de práctica

19.1 $5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$.
19.2 No. **19.3** 0.34 V. **19.4** 1×10^{-42}.
19.5 $\Delta G° = -4.1 \times 10^{-2}$ kJ/mol. **19.6** Sí, $E = +0.01$ V.
19.7 0.38 V. **19.8** Ánodo, O_2; cátodo, H_2. **19.9** 2.0×10^4 A.

MISTERIO DE LA *química*

Agua sucia*

El vendedor fue elocuente y firme.

—¿Se ha dado cuenta de lo que hay en el agua que está bebiendo? —le preguntó a Tom—.

Antes de que Tom respondiera, continuó: —Déjeme mostrarle—. Primero llenó un vaso con agua del grifo de la cocina, luego armó un artefacto eléctrico que tenía un par de puntas de prueba y una bombilla, parecido a un aparato para medir conductividad. Sumergió las puntas de prueba en el agua y de inmediato se encendió la bombilla. En seguida, el vendedor tomó otro vaso y vertió un poco de agua de un frasco en el que se leía "agua destilada". Esta vez la bombilla no se encendió al sumergir las puntas de prueba.

—Muy bien, ¿podría explicar la diferencia? —preguntó el vendedor con una sonrisa de triunfo.

—Por supuesto —dijo Tom, recordando un experimento que había realizado en la escuela hacía mucho tiempo, y contestó—: los minerales que hay en el agua del grifo provocaron…

---

* Adaptado con autorización del ensayo "Tainted water", por Joseph J. Hesse, CHEM MATTERS, febrero de 1988, página 13. Derechos reservados 1988. American Chemical Society.

Precipitador con sus electrodos inmersos en agua del grifo. Izquierda: antes de haber comenzado la electrólisis. Derecha: 15 minutos después de haber comenzado la electrólisis.

—¡Correcto! —lo interrumpió el vendedor—, pero no estoy seguro de que haya notado lo dañina que se ha vuelto el agua que toma la gente en este país; y en seguida le entregó a Tom un folleto titulado *El milagro del agua destilada* y le dijo: —lea la sección que dice "Los depósitos minerales pueden causar problemas cardiacos".

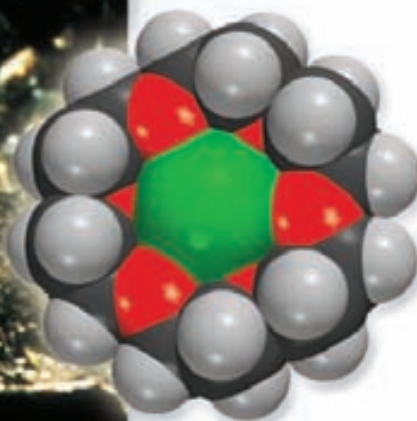
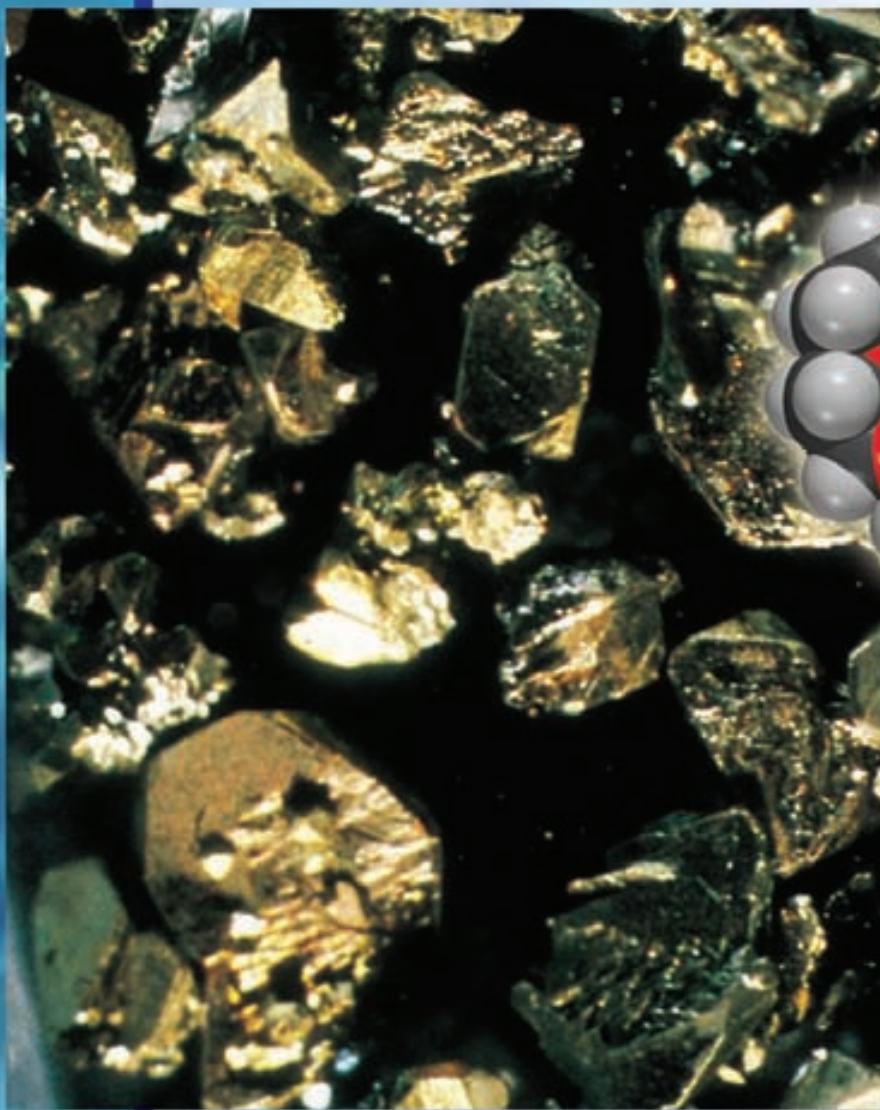
—El agua del grifo puede verse limpia, aunque sabemos que contiene minerales disueltos. Lo que mucha gente no sabe es que también contiene otras sustancias invisibles nocivas para la salud. Déjeme mostrarle—. El vendedor procedió a hacer otra demostración. Esta vez fabricó un artefacto al que llamó "precipitador" y que tenía dos grandes electrodos adheridos a una caja negra. —Vea lo que hay en nuestra agua potable—, dijo mientras llenaba otro vaso grande con agua del grifo. El agua parecía limpia y pura. El vendedor conectó el precipitador a la toma de ac (corriente alterna). En pocos segundos comenzaron a formarse burbujas en los dos electrodos y el agua tomó un color amarillento. En unos minutos, la superficie se cubrió con una nata café y, a los 15 minutos, el vaso de agua se había llenado con un precipitado café negruzco. Cuando repitió el experimento con agua destilada no pasó nada.

Tom estaba perplejo. —¿Quiere decir que todo este lodo viene del agua que bebo? —¿De dónde más?, —contestó radiante el vendedor—. Lo que el precipitador hizo fue sacar a relucir los metales pesados y otras sustancias indeseables. Pero no se preocupe, este problema tiene remedio; mi compañía fabrica un destilador que convierte el agua del grifo en agua destilada, que es la única agua segura que se puede tomar. Por un costo de $600, con este destilador usted va a producir agua destilada por unos cuantos centavos, en vez de pagar 80 centavos por un galón de agua del supermercado.

Tom estaba tentado, pero decidió esperar. Después de todo, $600 era pagar mucho por un aparato que sólo vio funcionar una vez. Antes de hacer la inversión, decidió preguntarle a su amiga Sara, la maestra de química de la escuela secundaria del vecindario. El vendedor dejó el precipitador para que Tom hiciera más pruebas y prometió regresar a los pocos días.

Indicios químicos

1. Cuando Sara examinó el precipitador, concluyó que se trataba de un dispositivo electrolítico con algo parecido a un electrodo de aluminio y un electrodo de hierro. Como la electrólisis no puede llevarse a cabo con ac (¿por qué no?), el precipitador debería tener un rectificador, un dispositivo que transforma la ac en dc (corriente directa). ¿Por qué el agua se calienta tan rápido durante la electrólisis?
2. A partir de la aparición del color café de los productos de la electrólisis, deduzca qué metal estaría actuando como cátodo y cuál como ánodo.
3. Escriba todas las posibles reacciones que suceden en el ánodo y en el cátodo. Explique por qué podría llevarse a cabo más de un tipo de reacción en un electrodo.
4. Al analizar la disolución, Sara detectó aluminio. Sugiera una posible estructura para el ion que contiene a este metal. ¿Qué propiedad del aluminio hace que se disuelva en la disolución?
5. Sugiera dos pruebas que confirmen la conclusión de Sara, esto es, que el precipitado se formó a partir de los electrodos y no del agua del grifo.

Metalurgia y la química de los metales

Cristales de sal compuestos por un anión de sodio y un catión complejo de sodio. Los modelos moleculares muestran el complejo de un catión de metal alcalino (Na^+ o K^+) con un compuesto orgánico denominado éter corona. La esfera verde grande es el anión del metal alcalino.

20

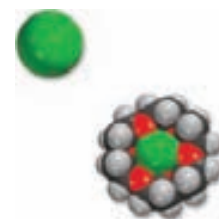
Sumario

Avance del capítulo

- En primer lugar examinaremos la existencia de menas que contienen varios metales. (20.1)
- Después estudiaremos la secuencia de pasos, que va desde la preparación de las menas hasta la producción de los metales. Principalmente nuestro estudio se centrará en la metalurgia del hierro y en la elaboración del acero. También examinaremos varios métodos para purificar los metales. (20.2)
- Luego aprenderemos las propiedades de los sólidos y observaremos la forma en que la teoría de las bandas explica la diferencia entre conductores (metales) y aislantes. Analizaremos las propiedades especiales de los semiconductores. (20.3)
- Examinaremos brevemente las tendencias periódicas en las propiedades metálicas. (20.4)
- Con respecto a los metales alcalinos, analizaremos el sodio y el potasio, y estudiaremos sus preparaciones, propiedades, compuestos y usos. (20.5)
- En cuanto a los metales alcalinotérreos, consideraremos el magnesio y el calcio, y estudiaremos sus preparaciones, propiedades, compuestos y usos. (20.6)
- Por último, estudiaremos la preparación, propiedades, compuestos y usos del aluminio, elemento metálico del grupo 3A. (20.7)

Hasta este punto hemos analizado, sobre todo, los principios fundamentales: las teorías del enlace químico, las fuerzas intermoleculares, la rapidez y los mecanismos de las reacciones químicas, el equilibrio, las leyes de la termodinámica y la electroquímica. Se requiere una buena comprensión de estos conceptos para el estudio de las propiedades de los elementos metálicos representativos y de sus compuestos.

El uso y refinación de los metales data de los albores de la historia humana. Por ejemplo, los arqueólogos han encontrado evidencia de que en el primer milenio d.C., habitantes de Sri Lanka utilizaron los vientos del monzón para hacer funcionar los hornos en los que se fundía el hierro a fin de producir acero al alto carbono. Tiempo después, quizá el acero de las legendarias espadas de Damasco, conocidas por su filo y durabilidad, se elaboró en esos hornos.

En este capítulo estudiaremos los métodos de extracción, refinación y purificación de metales, así como las propiedades de los metales que pertenecen a los elementos representativos. Haremos énfasis en: 1) la abundancia y preparación de los metales, 2) las propiedades físicas y químicas de algunos de sus compuestos y 3) los usos que se les da en la sociedad moderna y su función en los sistemas biológicos.

20.1 Presencia de los metales

La mayor parte de los metales proviene de los minerales. Un ***mineral*** es *una sustancia de origen natural, con una composición química característica dentro de cierto intervalo. Un depósito mineral cuya concentración es económicamente factible para extraer el metal deseado,* se conoce como ***mena***. En la tabla 20.1 aparecen los principales tipos de minerales y en la figura 20.1 se presenta una clasificación de los metales de acuerdo con sus minerales.

Los metales más abundantes que existen como minerales en la corteza terrestre son aluminio, hierro, calcio, magnesio, sodio, potasio, titanio y manganeso (vea la página 52). El agua de mar es una rica fuente de algunos iones metálicos, como Na^+, Mg^{2+} y Ca^{2+}. Grandes zonas de la plataforma oceánica están cubiertas por *nódulos de manganeso*, los cuales se componen principalmente por manganeso, junto con hierro, níquel, cobre y cobalto en estado de combinación química (figura 20.2).

20.2 Procesos metalúrgicos

La ***metalurgia*** es *la ciencia y tecnología de la separación de los metales a partir de sus menas y de la preparación de aleaciones*. Una ***aleación*** es *una disolución sólida de dos o más metales, o de un metal o metales con uno o más no metales*.

Los tres pasos principales en la recuperación de un metal a partir de su mena son: 1) la preparación de la mena, 2) la producción del metal y 3) la purificación del metal.

Preparación de la mena

En el tratamiento preliminar de una mena, el mineral deseado se separa de los materiales de desecho, casi siempre arcillas y minerales de silicatos, que en general reciben el nombre de *ganga*. Un método muy utilizado para llevar a cabo esta separación se denomina *flotación*. En este proceso, la mena se muele finamente y se vierte en agua que contiene aceite y detergente. La mezcla líquida se bate o se le introduce aire para formar una espuma. El aceite moja las partículas de mineral de manera selectiva y las arrastra hacia la superficie de la espuma, en

TABLA 20.1 Principales tipos de minerales

Tipo	Minerales
Metales sin combinar	Ag, Au, Bi, Cu, Pd, Pt
Carbonatos	$BaCO_3$ (witherita), $CaCO_3$ (calcita, piedra caliza), $MgCO_3$ (magnesita), $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ (dolomita), $PbCO_3$ (cerusita), $ZnCO_3$ (smithsonita)
Halogenuros	CaF_2 (fluorita), NaCl (halita), KCl (silvita), Na_3AlF_6 (criolita)
Óxidos	$Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ (bauxita), Al_2O_3 (corindón), Fe_2O_3 (hematita), Fe_3O_4 (magnetita), Cu_2O (cuprita), MnO_2 (pirolusita), SnO_2 (casiterita), TiO_2 (rutilo), ZnO (zincita)
Fosfatos	$Ca_3(PO_4)_2$ (roca fosfórica), $Ca_5(PO_4)_3OH$ (hidroxiapatita)
Silicatos	$Be_3Al_2Si_6O_{18}$ (berilo), $ZrSiO_4$ (zircón), $NaAlSi_3O_8$ (albita), $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$ (talco)
Sulfuros	Ag_2S (argentita), CdS (greenockita), Cu_2S (chalcocita), FeS_2 (pirita), HgS (cinabrio), PbS (galena), ZnS (esfalerita)
Sulfatos	$BaSO_4$ (barita), $CaSO_4$ (anhidrita), $PbSO_4$ (anglesita), $SrSO_4$ (celestita), $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (epsomita)

Figura 20.1 Metales y sus minerales más conocidos. El litio se encuentra en la espodumena ($LiAlSi_2O_6$), y el berilio en el berilo (vea la tabla 20.1). El resto de los metales alcalinotérreos se encuentran en los minerales que son carbonatos y sulfatos. Los minerales de Sc, Y y La son los fosfatos. Algunos metales tienen más de un tipo de mineral importante. Por ejemplo, además del sulfuro, el hierro se encuentra en los óxidos como la hematita (Fe_2O_3) y la magnetita (Fe_3O_4); y el aluminio, además del óxido, se encuentra en el berilo ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$). El tecnecio (Tc) es un elemento sintético.

tanto que la ganga se deposita en el fondo. La espuma se recoge, se rompe y se seca para recuperar las partículas minerales.

Otro proceso de separación física emplea las propiedades magnéticas de ciertos minerales. Los *metales* ***ferromagnéticos*** *son fuertemente atraídos por los imanes*. En particular, el mineral magnetita (Fe_3O_4) se puede separar de la ganga mediante un electroimán fuerte. Otro metal ferromagnético es el cobalto.

El mercurio forma amalgamas con numerosos metales. Una ***amalgama*** es *una aleación de mercurio con otro metal o metales*. Por ello se utiliza mercurio para extraer un metal de su mena. El mercurio disuelve la plata y el oro contenidos en una mena para formar una amalgama líquida, que se separa con facilidad del resto de la mena. El oro o la plata se recuperan fácilmente a través de la destilación del mercurio.

Los metales no reactivos, como el oro y la plata, pueden lixiviarse de las menas mediante iones cianuro (vea la sección 21.3).

Producción de metales

Debido a que los metales en sus formas combinadas siempre tienen números de oxidación positivos, la producción de un metal libre es un proceso de reducción. En ocasiones es necesario realizar operaciones preliminares para llevar el metal a un estado químico más adecuado para la reducción. Por ejemplo, una mena es *calcinada* para eliminar las impurezas volátiles, y al mismo tiempo convertir los carbonatos y sulfuros en los óxidos correspondientes, los cuales se pueden reducir mejor para producir los metales puros:

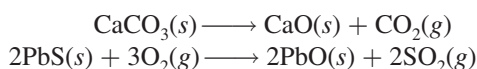
$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$
$$2PbS(s) + 3O_2(g) \longrightarrow 2PbO(s) + 2SO_2(g)$$

Esta última ecuación destaca el hecho de que la conversión de sulfuros en óxidos es una importante fuente de dióxido de azufre, uno de los contaminantes más comunes del aire (página 786).

Figura 20.2 Nódulos de manganeso en la plataforma oceánica.

TABLA 20.2 Procesos de reducción para algunos de los metales comunes

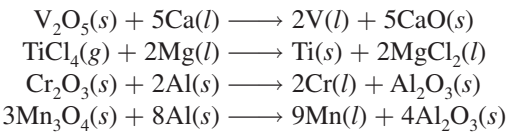
	Metal	Proceso de reducción
Disminución de la actividad de los metales ↓	Litio, sodio, magnesio, calcio	Reducción electrolítica del cloruro fundido
	Aluminio	Reducción electrolítica del óxido anhidro (en criolita fundida)
	Cromo, manganeso, titanio, vanadio, hierro, zinc	Reducción del óxido metálico con un metal más electropositivo, o reducción con coque y monóxido de carbono
	Mercurio, plata, platino, cobre, oro	Estos metales se presentan en estado libre (sin combinarse) o pueden obtenerse mediante el calcinado de sus sulfuros

La forma de obtener un metal puro por reducción de sus compuestos depende del potencial estándar de reducción del metal (vea la tabla 19.1). La tabla 20.2 resume los procesos de reducción de algunos metales. Por lo general, los principales procesos metalúrgicos que se utilizan en la actualidad constituyen la ***pirometalurgia***, *procesos que se llevan a cabo a temperaturas elevadas*. En estos procedimientos se logra la reducción por medios químicos o electrolíticos.

Reducción química

Un metal más electropositivo tiene un potencial estándar de reducción más negativo (vea la tabla 19.1).

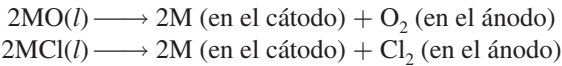
Es posible utilizar como agente reductor un metal más electropositivo que otro para separar este último a partir de sus compuestos a altas temperaturas:

$$V_2O_5(s) + 5Ca(l) \longrightarrow 2V(l) + 5CaO(s)$$
$$TiCl_4(g) + 2Mg(l) \longrightarrow Ti(s) + 2MgCl_2(l)$$
$$Cr_2O_3(s) + 2Al(s) \longrightarrow 2Cr(l) + Al_2O_3(s)$$
$$3Mn_3O_4(s) + 8Al(s) \longrightarrow 9Mn(l) + 4Al_2O_3(s)$$

En algunos casos, incluso el hidrógeno molecular se emplea como agente reductor, como en la preparación del tungsteno (que se utiliza en los filamentos de las bombillas) a partir del óxido de tungsteno(VI):

$$WO_3(s) + 3H_2(g) \longrightarrow W(s) + 3H_2O(g)$$

Reducción electrolítica

La reducción electrolítica se aplica a los metales muy electropositivos, como sodio, magnesio y aluminio. Por lo general, el proceso se lleva a cabo con el óxido o el halogenuro del metal, anhidro y fundido:

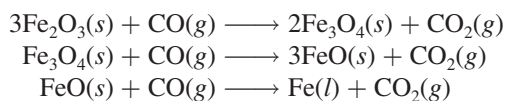
$$2MO(l) \longrightarrow 2M \text{ (en el cátodo)} + O_2 \text{ (en el ánodo)}$$
$$2MCl(l) \longrightarrow 2M \text{ (en el cátodo)} + Cl_2 \text{ (en el ánodo)}$$

Los procedimientos específicos los describiremos más adelante.

La metalurgia del hierro

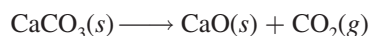
La extracción del hierro a partir de FeS_2 produce SO_2 y lluvia ácida (vea sección 17.6).

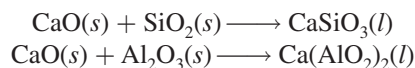
El hierro existe en la corteza terrestre en muchos minerales diferentes, como pirita de hierro (FeS_2), siderita ($FeCO_3$), hematita (Fe_2O_3) y magnetita (Fe_3O_4, a menudo representada como $FeO \cdot Fe_2O_3$). De todos ellos, la hematita y la magnetita son especialmente útiles para la extracción del hierro. El proceso metalúrgico del hierro implica la reducción química de los minerales con carbón (en forma de coque) en un alto horno (figura 20.3). Por la parte alta del horno se introducen la mena concentrada de hierro, piedra caliza ($CaCO_3$) y coque. Se hace pasar una corriente de aire caliente desde la parte inferior del horno hacia arriba, de aquí el

nombre *alto horno*. El oxígeno gaseoso reacciona con el carbono del coque para formar principalmente monóxido de carbono y un poco de dióxido de carbono. Estas reacciones son muy exotérmicas, y a medida que se elevan los gases calientes CO y CO_2, reaccionan con los óxidos de hierro en diferentes zonas de temperatura, como se ilustra en la figura 20.3. Las etapas cruciales en la extracción del hierro son

$$3Fe_2O_3(s) + CO(g) \longrightarrow 2Fe_3O_4(s) + CO_2(g)$$
$$Fe_3O_4(s) + CO(g) \longrightarrow 3FeO(s) + CO_2(g)$$
$$FeO(s) + CO(g) \longrightarrow Fe(l) + CO_2(g)$$

La piedra caliza se descompone en el horno como sigue:

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

El $CaCO_3$ y otros compuestos que se utilizan para formar una mezcla que se funde junto con las impurezas de la mena para eliminarlas con mayor facilidad se denominan *fundente*.

El óxido de calcio reacciona con las impurezas del hierro, que son principalmente arena (SiO_2) y óxido de aluminio (Al_2O_3):

$$CaO(s) + SiO_2(s) \longrightarrow CaSiO_3(l)$$
$$CaO(s) + Al_2O_3(s) \longrightarrow Ca(AlO_2)_2(l)$$

La mezcla de silicato de calcio y aluminato de calcio que se mantiene fundida a la temperatura del horno se conoce como *escoria*.

Conforme transcurre el tiempo, la mena desciende hacia la parte inferior del horno; para entonces, la mayor parte ha sido reducida a hierro. La temperatura de la parte baja del horno es superior al punto de fusión del hierro impuro, por lo que el hierro fundido que se encuentra en la parte baja del horno se puede drenar hacia un recipiente. Debido a que la escoria es menos densa, forma una capa sobre el hierro fundido y es posible separarla en ese momento, como se observa en la figura 20.3.

Figura 20.3 Alto horno. La mena de hierro, la piedra caliza y el coque se introducen en la parte superior del horno. El hierro se obtiene de la mena mediante la reducción con carbono.

El hierro que se extrae en esta forma contiene muchas impurezas y se denomina *hierro de fundición*; puede contener hasta 5% de carbono y un poco de silicio, fósforo, manganeso y azufre. Algunas de las impurezas provienen de los minerales de silicatos y fosfatos, en tanto que el carbono y el azufre provienen del coque. El hierro de fundición es granular y quebradizo. Tiene un punto de fusión relativamente bajo (unos 1 180°C), por lo que es moldeable; por esta razón, también se le conoce como *hierro fundido*.

Manufactura del acero

La manufactura del acero es una de las industrias metalúrgicas más importantes. En Estados Unidos, el consumo anual de acero está muy por encima de los 100 millones de toneladas. El acero es una aleación del hierro que contiene entre 0.03 y 1.4% de carbono, además de diversas cantidades de otros elementos. La amplia gama de propiedades mecánicas útiles asociadas con el acero se debe esencialmente a su composición química y al tratamiento térmico de un tipo particular de acero.

Mientras que la producción del hierro es un proceso de reducción (transformación de los óxidos de hierro en hierro metálico), la conversión de hierro en acero es un proceso de oxidación en el que las impurezas indeseables se separan del hierro mediante su reacción con oxígeno gaseoso. Uno de los numerosos métodos utilizados en la manufactura del acero es el *proceso básico con oxígeno*. En la actualidad este proceso es el medio más común para producir acero, como consecuencia de la facilidad de operación y los tiempos relativamente cortos (alrededor de 20 minutos) que se requieren para cada conversión en gran escala (cientos de toneladas).

En la figura 20.4 se muestra el proceso básico con oxígeno. El hierro fundido proveniente del alto horno se vierte en un recipiente cilíndrico que se encuentra en posición vertical. Entonces se introduce oxígeno gaseoso a presión sobre el metal fundido, a través de un tubo enfriado con agua. En estas condiciones, el manganeso, el fósforo, el silicio, así como el exceso de carbono reaccionan con el oxígeno para formar óxidos. Estos óxidos reaccionan con los fundentes apropiados (por ejemplo, CaO o SiO_2) para formar escoria. El tipo de fundente

Figura 20.4 Proceso básico con oxígeno para la elaboración del acero. La capacidad de un contenedor típico es de 100 toneladas de hierro fundido.

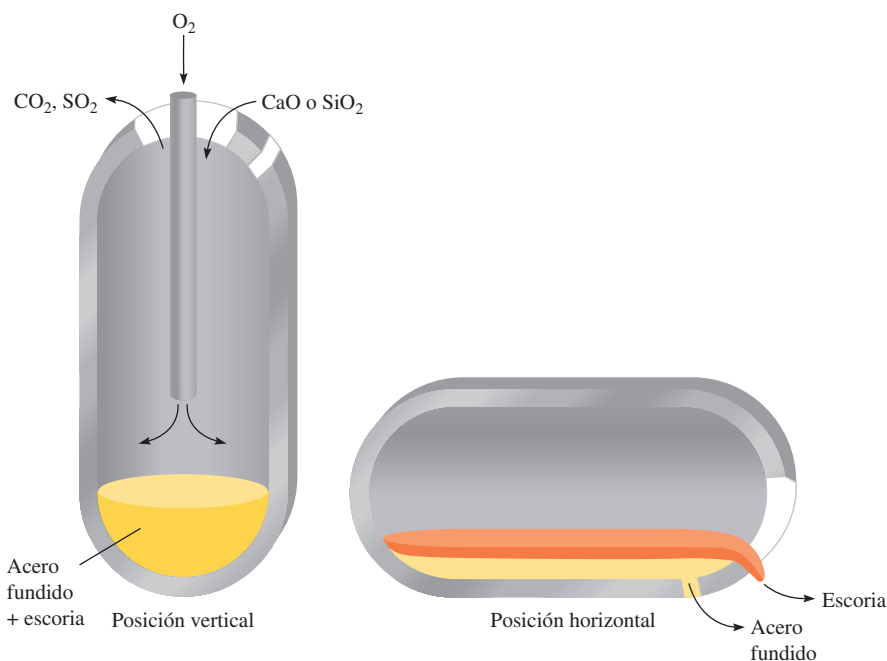
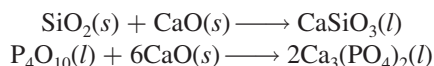
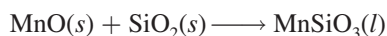



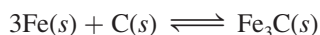
Figura 20.5 Elaboración de acero.

seleccionado depende de la composición del hierro. Si las principales impurezas son silicio y fósforo, al hierro se le agrega un fundente básico como el CaO:

$$SiO_2(s) + CaO(s) \longrightarrow CaSiO_3(l)$$
$$P_4O_{10}(l) + 6CaO(s) \longrightarrow 2Ca_3(PO_4)_2(l)$$

Por otra parte, si la impureza predominante es el manganeso, se requiere un fundente ácido como el SiO_2 para formar la escoria:

$$MnO(s) + SiO_2(s) \longrightarrow MnSiO_3(l)$$

Se toman muestras a intervalos del acero fundido. Cuando se ha alcanzado la mezcla deseada de carbono y otras impurezas, se hace girar el recipiente hasta una posición horizontal, de modo que se pueda decantar el acero (figura 20.5).

Las propiedades del acero no sólo dependen de su composición química, sino también de su tratamiento térmico. A altas temperaturas, el hierro y el carbono se combinan en el acero para formar el carburo de hierro, Fe_3C, llamado *cementita*:

$$3Fe(s) + C(s) \rightleftharpoons Fe_3C(s)$$

La reacción directa es endotérmica, por lo que se favorece la formación de cementita a altas temperaturas. Cuando se enfría en forma lenta el acero que contiene cementita, el equilibrio de la reacción anterior se invierte y el carbono se separa en forma de pequeñas partículas de grafito, las cuales imparten al acero un color gris. (A temperatura ambiente también se lleva a cabo la descomposición lenta de la cementita.) Si el acero se enfría de manera rápida, no se alcanza el equilibrio y el carbono permanece principalmente en forma de cementita, Fe_3C. El acero que contiene cementita es de color claro y es más duro y quebradizo que el que contiene grafito.

El proceso de calentamiento del acero a la temperatura apropiada por un tiempo corto y su posterior enfriamiento brusco proporcionan al acero ciertas propiedades mecánicas deseadas y se conoce como "templado". De esta manera es posible modificar la proporción de carbono presente en forma de grafito y de cementita, dentro de límites muy amplios. En la tabla 20.3 se indica la composición, propiedades y usos de varios tipos de acero.

TABLA 20.3 Tipos de acero

	Composición (porcentaje en masa)*								
Tipo	**C**	**Mn**	**P**	**S**	**Si**	**Ni**	**Cr**	**Otros**	**Usos**
Plano	1.35	1.65	0.04	0.05	0.06	—	—	Cu (0.2-0.6)	Productos laminados, herramientas
Fuerza alta	0.25	1.65	0.04	0.05	0.15-0.9	0.4-1.0	0.3-1.3	Cu (0.01-0.08)	Construcción, turbinas de vapor
Inoxidable	0.03-1.2	1.0-10	0.04-0.06	0.03	1-3	1-22	4.0-27	—	Utensilios de cocina, hojas de afeitar

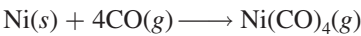
* Un número único indica la cantidad máxima de sustancia presente.

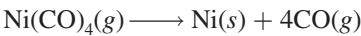
Purificación de metales

Los metales preparados por reducción casi siempre requieren un tratamiento posterior para eliminar algunas impurezas. Por supuesto, el grado de purificación depende del uso al que se destinará el metal. Tres procedimientos comunes de purificación son la destilación, la electrólisis y la refinación por zonas.

Destilación

Los metales que tienen bajos puntos de ebullición, como el mercurio, el magnesio y el zinc, se pueden separar de otros metales mediante destilación fraccionada. Un método de destilación fraccionada muy conocido es el *proceso de Mond*[1] para la purificación del níquel. Se pasa monóxido de carbono gaseoso sobre el níquel metálico impuro a 70°C aproximadamente, para formar el tetracarbonilo de níquel, que es volátil (su punto de ebullición es 43°C) y es una sustancia muy tóxica que se separa de las impurezas menos volátiles por destilación:

$$\mathrm{Ni}(s) + 4\mathrm{CO}(g) \longrightarrow \mathrm{Ni(CO)_4}(g)$$

El níquel metálico puro se recupera del $Ni(CO)_4$ por calentamiento del gas a 200°C:

$$\mathrm{Ni(CO)_4}(g) \longrightarrow \mathrm{Ni}(s) + 4\mathrm{CO}(g)$$

El monóxido de carbono que se desprende se recicla en el proceso.

Electrólisis

La electrólisis es otra importante técnica de purificación. El cobre metálico obtenido por la tostación o calcinado del sulfuro de cobre, por lo general contiene impurezas como zinc, hierro, plata y oro. Los metales más electropositivos se eliminan por un proceso electrolítico en el cual el cobre impuro actúa como ánodo y el cobre *puro* actúa como cátodo, en una disolución de ácido sulfúrico que contiene iones Cu^{2+} (figura 20.6). Las reacciones son:

$$\text{Ánodo (oxidación):} \quad \mathrm{Cu}(s) \longrightarrow \mathrm{Cu}^{2+}(ac) + 2e^-$$
$$\text{Cátodo (reducción):} \quad \mathrm{Cu}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \mathrm{Cu}(s)$$

Los metales reactivos en el ánodo de cobre, como el hierro y el zinc, también se oxidan en el ánodo y pasan a la disolución en forma de iones Fe^{2+} y Zn^{2+}. Sin embargo, no se reducen en el cátodo. Los metales menos electropositivos, como el oro y la plata, no se oxidan en el

Figura 20.6 Purificación electrolítica del cobre.

[1] Ludwig Mond (1839-1909). Químico inglés de origen alemán. Mond realizó importantes contribuciones a la química industrial. Se ha dicho que su método para la purificación del níquel mediante su conversión en un compuesto volátil de $Ni(CO)_4$ le ha dado “alas” al metal.

Figura 20.7 Cátodos de cobre utilizados en el proceso de electrorrefinación.

ánodo. Por último, a medida que se disuelve el ánodo de cobre, estos metales caen al fondo de la celda. Así, el resultado neto de este proceso electrolítico es la transferencia del cobre desde el ánodo hacia el cátodo. El cobre preparado de esta manera tiene una pureza superior a 99.5% (figura 20.7).

Las impurezas de metal separadas del ánodo de cobre son subproductos valiosos, cuya venta muchas veces costea la electricidad necesaria para llevar a cabo la electrólisis.

Refinación por zonas

Otro método que se utiliza a menudo para la obtención de metales muy puros es la refinación por zonas. En este proceso, una varilla metálica que contiene algunas impurezas se pasa a través de una bobina eléctrica de calentamiento que funde el metal (figura 20.8). La mayoría de las impurezas se disuelve en el metal fundido. A medida que emerge la varilla de la bobina de calentamiento, se enfría y cristaliza el metal puro, dejando las impurezas en la porción metálica fundida que está todavía en el interior de la bobina de calentamiento. (Esto es semejante a la congelación de agua de mar, en la que el sólido que se separa es, sobre todo, disolvente

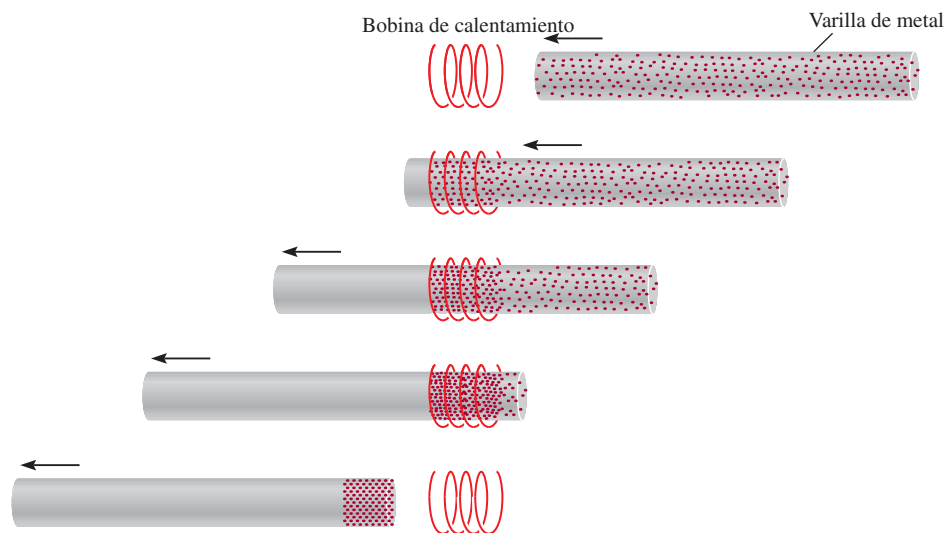



Figura 20.8 Técnica de refinación por zonas para la purificación de metales. De arriba hacia abajo: una varilla de metal impuro se mueve lentamente a través de una bobina de calentamiento. A medida que la varilla se mueve hacia adelante, las impurezas se disuelven en la parte del metal que se ha fundido, en tanto que el metal puro se cristaliza frente a la zona fundida.

puro: agua. En la refinación por zonas, el metal líquido actúa como disolvente, y las impurezas, como solutos.) Cuando la zona fundida que lleva las impurezas, ahora a mayor concentración, llega al final de la varilla, se deja enfriar y después se corta. La repetición de este procedimiento varias veces da como resultado un metal con una pureza superior a 99.99%.

20.3 Teoría de las bandas de conductividad eléctrica

En la sección 11.6 estudiamos que la capacidad de los metales para conducir el calor y la electricidad se explica a partir de la teoría de orbitales moleculares. Para comprender mejor las propiedades de conductividad de los metales, es necesario aplicar los conocimientos de mecánica cuántica. El modelo que utilizaremos para estudiar el enlace metálico es la ***teoría de las bandas***, llamada así porque establece que *los electrones deslocalizados se mueven libremente a través de "bandas" que se forman por el traslapo de orbitales moleculares*. También aplicaremos la teoría de las bandas a una clase de elementos que se denominan semiconductores.

Conductores

Los metales se caracterizan por su alta conductividad eléctrica. Considere, por ejemplo, el magnesio. La configuración electrónica del Mg es $[Ne]3s^2$, de manera que cada átomo tiene dos electrones de valencia en el orbital 3*s*. En un cristal metálico, los átomos están empaquetados muy cerca unos de otros, por lo que los niveles energéticos de cada átomo de magnesio se ven afectados por los de los átomos vecinos, lo que da como resultado el traslapo de orbitales. En el capítulo 10 vimos que, en términos de la teoría de orbitales moleculares, la interacción entre dos orbitales atómicos conduce a la formación de un orbital molecular de enlace y otro de antienlace. Debido a que el número de átomos que existe, incluso en un pequeño trozo de magnesio, es muy grande (del orden de 10^{20} átomos), el número de orbitales moleculares que forman también es muy grande. Estos orbitales moleculares tienen energías tan parecidas que quedan mejor descritos como una "banda" (figura 20.9). Los niveles energéticos *llenos* y tan parecidos constituyen la *banda de valencia*. La mitad superior de los niveles energéticos corresponde a los orbitales moleculares deslocalizados y vacíos que se forman por el traslapo de los orbitales 3*p*. Este conjunto de niveles *vacíos* cercanos recibe el nombre de *banda de conducción*.

Podemos imaginar un cristal metálico como un conjunto de iones positivos inmerso en un mar de electrones de valencia deslocalizados (vea la figura 11.30). La gran fuerza de cohesión que resulta de la deslocalización es, en parte, responsable de la dureza que se manifiesta en la mayoría de los metales. Debido a que la banda de valencia y la banda de conducción son adyacentes entre sí, la cantidad de energía que se requiere para promover un electrón de valencia a la banda de conducción es insignificante. Una vez aquí, el electrón puede desplazarse con

Figura 20.9 Formación de bandas de conducción en el magnesio. Los electrones en los orbitales 1*s*, 2*s* y 2*p* se localizan en cada átomo de Mg. No obstante, los orbitales 3*s* y 3*p* se traslapan para formar orbitales moleculares deslocalizados. Los electrones en estos orbitales pueden viajar a través del metal, lo cual explica su conductividad eléctrica.

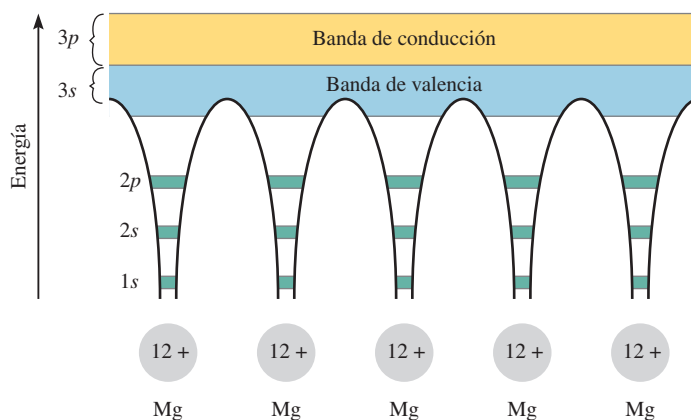
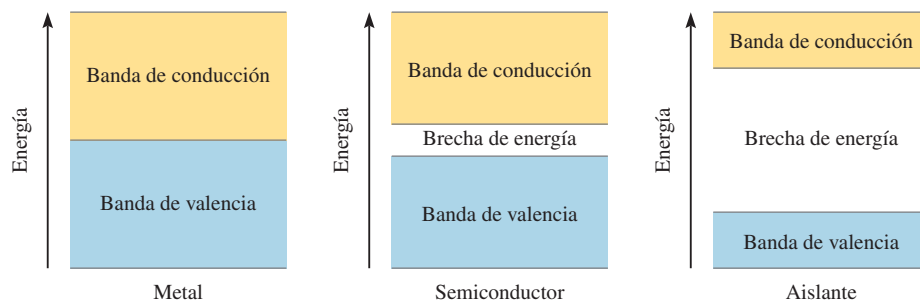



Figura 20.10 Comparación de las brechas de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción en un metal, un semiconductor y un aislante. En el metal, la brecha energética prácticamente no existe; en un semiconductor, la brecha energética es pequeña, y en un aislante la brecha de energía es muy amplia; por ende resulta difícil promover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción.

libertad a través de todo el metal, ya que la banda de conducción carece de electrones. Esta libertad de movimiento explica el hecho de que los metales sean buenos ***conductores***, es decir, que sean *capaces de conducir la corriente eléctrica*.

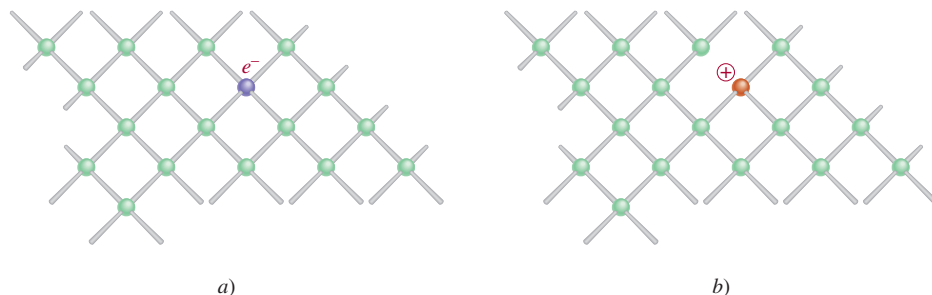
¿Por qué las sustancias como la madera o el vidrio no conducen la electricidad como lo hacen los metales? En la figura 20.10 se da una respuesta a esta pregunta. En esencia, la conductividad eléctrica de un sólido depende del espaciamiento y del estado de ocupación de las bandas de energía. En el caso del magnesio y de otros metales, las bandas de valencia son adyacentes a las bandas de conducción, y por tanto estos metales actúan fácilmente como conductores. Por otra parte, en la madera y el vidrio la brecha entre la banda de valencia y la banda de conducción es mucho mayor que en un metal. Como consecuencia, se requiere mucha mayor energía para excitar un electrón hacia la banda de conducción. La ausencia de esta energía impide la libre movilidad de los electrones. Por ello, el vidrio y la madera son ***aislantes***, *incapaces de conducir la electricidad.*

Semiconductores

Una gran cantidad de elementos son ***semiconductores***, es decir, *por lo general no son conductores, pero conducen la corriente eléctrica a elevadas temperaturas o cuando se combinan con una pequeña cantidad de algunos otros elementos.* Los elementos del grupo 4A, como el silicio y el germanio, son especialmente útiles para este propósito. El uso de los semiconductores en transistores y en celdas solares, por mencionar dos aplicaciones, ha revolucionado la industria electrónica durante las últimas décadas, lo que ha permitido la fabricación de equipo electrónico en miniatura.

La brecha energética entre las bandas llenas y las bandas vacías en estos sólidos es mucho menor que en el caso de los aislantes (vea la figura 20.10). Si se suministra la energía necesaria para excitar electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, el sólido se convierte en un conductor. Observe que este comportamiento es opuesto al de los metales. La capacidad de un metal para conducir la electricidad *disminuye* al aumentar la temperatura, ya que, a mayores temperaturas, se acentúa la vibración de los átomos y esto tiende a romper el flujo de electrones.

La capacidad de un semiconductor para conducir la electricidad también se puede incrementar mediante la adición de pequeñas cantidades de ciertas impurezas al elemento, proceso que se denomina *dopaje*. Consideremos lo que ocurre cuando se añaden trazas de boro o fósforo al silicio sólido. (Aproximadamente, sólo cinco de cada millón de átomos de silicio se sustituyen por átomos de B o P.) La estructura del silicio sólido es semejante a la del diamante; cada átomo de silicio está unido por enlaces covalentes a otros cuatro átomos de Si. El fósforo ([Ne]$3s^23p^3$) tiene un electrón de valencia más que el silicio ([Ne]$3s^23p^2$), de modo que sobra un electrón de valencia, después de que cuatro de ellos se utilizan para formar los cuatro enlaces covalentes con el silicio (figura 20.11). Es posible separar este electrón extra del átomo de fósforo mediante la aplicación de un voltaje a través del sólido. El electrón libre se puede mover a través de la estructura y funcionar como electrón de conducción. Las impurezas de este tipo se conocen como ***impurezas donadoras***, ya que *proporcionan electrones de conducción*. *Los sólidos que contienen impurezas donadoras* se llaman ***semiconductores tipo n***, donde *n* significa negativo (la carga del electrón "extra").

Figura 20.11 *a*) Cristal de silicio dopado con fósforo. *b*) Cristal de silicio dopado con boro. Observe la formación de un centro negativo en *a*) y de un centro positivo en *b*).

Si se añade boro al silicio ocurre el efecto contrario. Un átomo de boro tiene tres electrones de valencia ($1s^22s^22p^1$). Así, por cada átomo de boro en el cristal de silicio hay un *hueco* en un orbital de enlace. Es posible excitar un electrón de valencia de un átomo vecino de Si hacia este orbital vacío. El hueco generado en el átomo de Si puede llenarse con un electrón de otro átomo de Si vecino al primero, y así sucesivamente. De este modo, los electrones se pueden mover a través del cristal en una dirección, mientras que los huecos o "agujeros positivos" se mueven en la dirección opuesta, y el sólido se convierte en un conductor eléctrico. La*s impurezas que son deficientes en electrones se denominan* ***impurezas aceptoras***. Los semiconductores que *contienen impurezas aceptoras* reciben el nombre de ***semiconductores tipo p***, donde *p* significa positivo.

Tanto en los semiconductores de tipo *p* como en los de tipo *n* se reduce de manera efectiva la brecha de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción, de modo que sólo se requiere una pequeña cantidad de energía para excitar los electrones. Por lo común, la conductividad de un semiconductor aumenta en un factor de más o menos 100 000 por la presencia de átomos como impurezas.

El crecimiento de la industria de los semiconductores desde los inicios de la década de 1960 ha sido verdaderamente notable. Hoy día, los semiconductores son componentes esenciales de casi cualquier equipo electrónico, desde un aparato de radio y un televisor hasta las calculadoras de bolsillo y las computadoras. Una de las principales ventajas de los dispositivos de estado sólido sobre los bulbos electrónicos al vacío es que los primeros se pueden construir en un solo circuito integrado ("chip") de silicio, no mayor que la sección transversal de la goma de un lápiz. Como consecuencia, es posible almacenar mucho más equipo en un espacio pequeño, un aspecto de particular importancia en los viajes espaciales así como en las minicalculadoras y microprocesadores (computadoras de un chip).

20.4 Tendencias periódicas de las propiedades metálicas

Los metales tienen apariencia lustrosa, son sólidos a temperatura ambiente (con excepción del mercurio), son buenos conductores del calor y de la electricidad, son maleables (se pueden aplanar hasta formar láminas delgadas) y dúctiles (se pueden extender en alambres). En la figura 20.12 se muestra la posición de los metales representativos y de los metales del grupo 2B en la tabla periódica. (Los metales de transición se estudiarán en el capítulo 22.) Como vimos en la figura 9.5, la electronegatividad de los elementos aumenta de izquierda a derecha a lo largo de un periodo, y de abajo hacia arriba en un grupo. El carácter metálico aumenta en direcciones exactamente opuestas, es decir, de derecha a izquierda a lo largo de un periodo y de arriba hacia abajo en un grupo. Debido a que los metales, en general, tienen electronegatividades bajas, tienden a formar cationes y casi siempre adquieren números de oxidación positivos en sus compuestos. Sin embargo, el berilio y el magnesio, del grupo 2A, los metales del grupo 3A y los que se encuentran a su derecha, también forman compuestos covalentes.

En las secciones 20.5 a 20.7 estudiaremos la química de algunos metales seleccionados del grupo 1A (metales alcalinos), del grupo 2A (metales alcalinotérreos) y del grupo 3A (aluminio).

1 1A	2 2A	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8	9 8B	10	11 1B	12 2B	13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
H																	**He**
Li	**Be**											**B**	**C**	**N**	**O**	**F**	**Ne**
Na	**Mg**											**Al**	**Si**	**P**	**S**	**Cl**	**Ar**
K	**Ca**	**Sc**	**Ti**	**V**	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Zn**	**Ga**	**Ge**	**As**	**Se**	**Br**	**Kr**
Rb	**Sr**	**Y**	**Zr**	**Nb**	**Mo**	**Tc**	**Ru**	**Rh**	**Pd**	**Ag**	**Cd**	**In**	**Sn**	**Sb**	**Te**	**I**	**Xe**
Cs	**Ba**	**La**	**Hf**	**Ta**	**W**	**Re**	**Os**	**Ir**	**Pt**	**Au**	**Hg**	**Tl**	**Pb**	**Bi**	**Po**	**At**	**Rn**
Fr	**Ra**	**Ac**	**Rf**	**Db**	**Sg**	**Bh**	**Hs**	**Mt**	**Ds**	**Rg**							

Figura 20.12 Metales representativos (verde) y metales del grupo 2B (azul) de acuerdo con sus posiciones en la tabla periódica.

20.5 Metales alcalinos

Como grupo, los metales alcalinos (elementos del grupo 1A) son los elementos más electropositivos (o los menos electronegativos) que se conocen. Tienen muchas propiedades semejantes; algunas de ellas se indican en la tabla 20.4. A partir de sus configuraciones electrónicas, es de esperar que el número de oxidación de estos elementos en sus compuestos sea +1, ya que los cationes serían isoelectrónicos de los gases nobles. De hecho, esto es lo que ocurre.

Los metales alcalinos tienen bajos puntos de fusión y son tan suaves que pueden cortarse con una navaja (vea la figura 8.14). Todos estos metales tienen estructuras cristalinas centradas en el cuerpo (vea la figura 11.29), con baja eficiencia de empaquetado, lo que explica sus bajas densidades entre los metales. De hecho, el litio es el metal más ligero que se conoce. Debido a su gran reactividad química, los metales alcalinos nunca se encuentran en la naturaleza en su forma elemental; se encuentran combinados con iones halogenuro, sulfato, carbonato y silicato. En esta sección describiremos la química de dos miembros del grupo 1A: sodio y

TABLA 20.4 Propiedades de metales alcalinos

	Li	Na	K	Rb	Cs
Configuración electrónica de valencia	$2s^1$	$3s^1$	$4s^1$	$5s^1$	$6s^1$
Densidad (g/cm^3)	0.534	0.97	0.86	1.53	1.87
Punto de fusión (°C)	179	97.6	63	39	28
Punto de ebullición (°C)	1 317	892	770	688	678
Radio atómico (pm)	152	186	227	248	265
Radio iónico (pm)*	78	98	133	148	165
Energía de ionización (kJ/mol)	520	496	419	403	375
Electronegatividad	1.0	0.9	0.8	0.8	0.7
Potencial estándar de reducción (V)†	–3.05	–2.71	–2.93	–2.93	–2.92

* Se refiere al catión M^+, donde M denota un átomo de metal alcalino.
† La semirreacción $M^+(ac) + e^- \longrightarrow M(s)$.

Figura 20.13 Halita (NaCl).

potasio. La química del litio, el rubidio y el cesio es menos importante; todos los isótopos del francio, que es el último miembro del grupo, son radiactivos.

El sodio y el potasio se encuentran casi en la misma cantidad en la naturaleza. Se presentan en forma de minerales de silicatos como la albita ($NaAlSi_3O_8$) y la ortoclasa ($KAlSi_3O_8$). Durante periodos muy prolongados (en la escala geológica), el viento y la lluvia descomponen los silicatos, convirtiendo los iones sodio y potasio en compuestos más solubles. Por último, la lluvia extrae estos compuestos del suelo y los transporta al mar. Sin embargo, cuando analizamos la composición del agua de mar encontramos que la proporción de concentraciones de sodio y potasio es aproximadamente de 28 a 1. La razón de esta distribución desigual obedece a que el potasio es esencial para el crecimiento de las plantas, en tanto que el sodio no lo es. Las plantas atrapan muchos de los iones potasio durante el trayecto, en tanto que los iones sodio quedan en libertad para viajar hacia el mar. Otros minerales que contienen sodio o potasio son la halita (NaCl), que se muestra en la figura 20.13, el salitre de Chile ($NaNO_3$) y la silvita (KCl). El cloruro de sodio también se obtiene de la sal de roca (vea la página 373).

Recuerde que la reducción del Ca^{2+} es más difícil que la del Na^+.

La forma más conveniente de obtener sodio metálico es por electrólisis de cloruro de sodio fundido, en la celda Downs (vea la sección 19.8). El punto de fusión del cloruro de sodio es bastante alto (801°C) y se requiere mucha energía para mantener grandes cantidades de la sustancia fundida. La adición de una sustancia apropiada, como $CaCl_2$, disminuye el punto de fusión hasta alrededor de 600°C, una temperatura más conveniente para el proceso electrolítico.

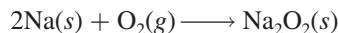
El potasio metálico no se puede obtener fácilmente por electrólisis de KCl fundido porque es demasiado soluble en este último y no flota en la parte superior de la celda, por lo que no es posible recogerlo. Además, se evapora con facilidad a la temperatura de operación, por lo que crea condiciones peligrosas. En vez de esto, por lo general se obtiene por destilación de KCl fundido en presencia de vapor de sodio a 892°C. La reacción que se lleva a cabo a esta temperatura es

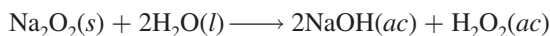
Observe que ésta es una reducción química más que electrolítica.

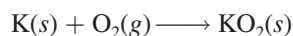
$$Na(g) + KCl(l) \rightleftharpoons NaCl(l) + K(g)$$

Esta reacción tal vez parezca extraña, ya que el potasio es un agente reductor más fuerte que el sodio (vea la tabla 20.4). Sin embargo, el potasio tiene un punto de ebullición menor (770°C) que el sodio (892°C), de modo que es más volátil a 892°C y destila con mayor facilidad. De acuerdo con el principio de Le Châtelier, la eliminación constante del vapor de potasio desplaza el equilibrio anterior de izquierda a derecha y asegura la recuperación de potasio metálico.

Tanto el sodio como el potasio son muy reactivos, pero el potasio es el más reactivo de los dos. Ambos reaccionan con el agua para formar los hidróxidos correspondientes. En presencia de una cantidad escasa de oxígeno, el sodio se quema formando óxido de sodio (Na_2O). Sin embargo, en presencia de un exceso de oxígeno se forma peróxido de sodio, el cual tiene un color amarillo pálido:

$$2Na(s) + O_2(g) \longrightarrow Na_2O_2(s)$$

El peróxido de sodio reacciona con agua para formar una disolución alcalina y peróxido de hidrógeno:

$$Na_2O_2(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2NaOH(ac) + H_2O_2(ac)$$

Igual que el sodio, el potasio forma el peróxido. Además, el potasio también forma el superóxido cuando se quema en el aire:

$$K(s) + O_2(g) \longrightarrow KO_2(s)$$

Cuando el superóxido de potasio reacciona con agua, se desprende oxígeno gaseoso:

$$2KO_2(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2KOH(ac) + O_2(g) + H_2O_2(ac)$$

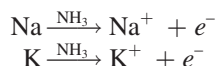
Figura 20.14 Equipo de respiración independiente.

Esta reacción se utiliza en equipos de respiración (figura 20.14). El aire exhalado contiene tanto humedad como dióxido de carbono. La humedad reacciona con el KO_2 del aparato para generar oxígeno gaseoso, como se mostró antes. Además, el KO_2 también reacciona con el CO_2 exhalado y produce más oxígeno gaseoso:

$$4KO_2(s) + 2CO_2(g) \longrightarrow 2K_2CO_3(s) + 3O_2(g)$$

De esta manera, la persona que está utilizando el equipo puede continuar respirando oxígeno sin exponerse a los humos tóxicos externos.

El sodio y el potasio metálicos se disuelven en amoniaco líquido y forman una hermosa disolución azul:

$$Na \xrightarrow{NH_3} Na^+ + e^-$$
$$K \xrightarrow{NH_3} K^+ + e^-$$

Tanto el catión como el electrón existen en forma solvatada; los electrones solvatados son responsables del color azul característico de dichas disoluciones. Las disoluciones metal-amoniaco son poderosos agentes reductores (porque contienen electrones libres) y son útiles en la síntesis de compuestos orgánicos e inorgánicos. En fechas recientes se descubrió que en dichas disoluciones se forman los hasta entonces desconocidos aniones de los metales alcalinos, M^-. Esto significa que ¡una disolución amoniacal de un metal alcalino contiene pares iónicos como Na^+Na^- y K^+K^-! (Recuerde que en cada caso el catión metálico existe como ion complejo con un *éter corona*, que es un compuesto orgánico que tiene una gran afinidad por los cationes.) De hecho, estas "sales" son tan estables que es posible aislarlas en forma de cristales (vea la página 884). Este descubrimiento es de gran interés teórico, ya que muestra con claridad que los metales alcalinos pueden tener un número de oxidación de –1, a pesar de que –1 no se encuentra en los compuestos comunes.

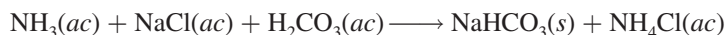
El sodio y el potasio son elementos esenciales para la materia viva. Los iones sodio y los iones potasio están presentes en los líquidos intracelulares y extracelulares, y son indispensables para el balance osmótico y las funciones enzimáticas. A continuación describiremos la preparación y los usos de algunos compuestos importantes de sodio y potasio.

Cloruro de sodio

La fuente, propiedades y usos del cloruro de sodio se estudiaron en el capítulo 9 (vea la página 373).

Carbonato de sodio

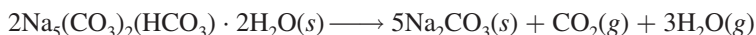
El carbonato de sodio es un importante compuesto (llamado sosa comercial) que se emplea en toda clase de procesos industriales, incluyendo el tratamiento de aguas y la fabricación de jabones, detergentes, medicamentos y aditivos para alimentos. En la actualidad, casi la mitad de todo el Na_2CO_3 producido se utiliza en la industria del vidrio (en el vidrio cal-carbonato: vea la sección 11.7). El carbonato de sodio ocupa el undécimo lugar entre los productos químicos elaborados en Estados Unidos (11 millones de toneladas en 2008). Durante muchos años el Na_2CO_3 se produjo por el proceso de Solvay,[2] en el cual primero se disuelve amoniaco en una disolución saturada de cloruro de sodio. El burbujeo de dióxido de carbono en la disolución produce la precipitación del bicarbonato de sodio de la siguiente manera:

$$NH_3(ac) + NaCl(ac) + H_2CO_3(ac) \longrightarrow NaHCO_3(s) + NH_4Cl(ac)$$

Después, el bicarbonato de sodio se separa de la disolución y se calienta para producir el carbonato de sodio:

$$2NaHCO_3(s) \longrightarrow Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

La última planta en usar el proceso de Solvay en Estados Unidos cerró en 1986.

Sin embargo, el creciente costo del amoniaco y los problemas de contaminación derivados de los subproductos estimularon a los químicos a buscar otras fuentes de carbonato de sodio. Una de ellas es a partir del mineral *trona* [$Na_5(CO_3)_2(HCO_3) \cdot 2H_2O$], del cual se encontraron grandes depósitos en Wyoming. Cuando la trona se muele y se calienta, se descompone de la siguiente forma:

$$2Na_5(CO_3)_2(HCO_3) \cdot 2H_2O(s) \longrightarrow 5Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + 3H_2O(g)$$

El carbonato de sodio obtenido de esta forma se disuelve en agua, la disolución se filtra para eliminar las impurezas insolubles y el carbonato de sodio se cristaliza como $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$. Por último, el hidrato se calienta para obtener carbonato de sodio anhidro puro.

Hidróxido de sodio e hidróxido de potasio

Las propiedades del hidróxido de sodio y del hidróxido de potasio son muy similares. Estos hidróxidos se preparan por electrólisis de las disoluciones acuosas de NaCl y KCl (vea la sección 19.8); ambos hidróxidos son bases fuertes y muy solubles en agua. El hidróxido de sodio se utiliza en la fabricación de jabón y de muchos compuestos orgánicos e inorgánicos. El hidróxido de potasio se utiliza como electrólito en algunos acumuladores, y el hidróxido de potasio acuoso se utiliza para eliminar el dióxido de carbono y el dióxido de azufre del aire.

Nitrato de sodio y nitrato de potasio

En Chile se encuentran grandes depósitos de nitrato de sodio (*salitre de Chile*). Aproximadamente a 500°C se descompone con desprendimiento de oxígeno:

$$2NaNO_3(s) \longrightarrow 2NaNO_2(s) + O_2(g)$$

La “reacción” inicial en la preparación del nitrato de potasio (*salitre*) es:

$$KCl(ac) + NaNO_3(ac) \longrightarrow KNO_3(ac) + NaCl(ac)$$

[2] Ernest Solvay (1838-1922). Químico belga. La principal contribución de Solvay a la industria química fue el desarrollo del proceso de producción de carbonato de sodio, que ahora lleva su nombre.

Este proceso se lleva a cabo a una temperatura ligeramente inferior a 100°C. Debido a que el KNO_3 es la sal menos soluble a temperatura ambiente, se separa de la disolución por cristalización fraccionada. Igual que el $NaNO_3$, el KNO_3 se descompone cuando se calienta.

La pólvora está constituida por nitrato de potasio, carbón de madera y azufre, aproximadamente en proporción de 6:1:1 en masa. Cuando la pólvora se calienta, la reacción que se lleva a cabo es:

$$2KNO_3(s) + S(l) + 3C(s) \longrightarrow K_2S(s) + N_2(g) + 3CO_2(g)$$

La violenta formación de gases expansivos calientes causa una explosión.

Figura 20.15 Dolomita ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$).

20.6 Metales alcalinotérreos

Los metales alcalinotérreos son un poco menos electropositivos y menos reactivos que los metales alcalinos. A excepción del primer miembro de la familia, el berilio, que en algunos aspectos se parece al aluminio (un metal del grupo 3A), los metales alcalinotérreos tienen propiedades químicas semejantes. Debido a que los iones M^{2+} adquieren la configuración electrónica estable del gas noble que les precede, el número de oxidación de los metales alcalinotérreos en las formas combinadas, casi siempre es +2. En la tabla 20.5 se enumeran algunas propiedades comunes de estos metales, pero no se incluye el elemento radio, ya que todos sus isótopos son radiactivos y resulta difícil y costoso estudiar la química de este elemento del grupo 2A.

Magnesio

El magnesio (vea la figura 8.15) es el sexto elemento en abundancia en la corteza terrestre (alrededor de 2.5% en masa). Entre las principales menas de magnesio están la brucita, $Mg(OH)_2$; la dolomita, $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ (figura 20.15), y la epsomita, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. El agua de mar es una buena fuente de magnesio; hay casi 1.3 g de magnesio en cada kilogramo de agua de mar. Como en el caso de la mayoría de los metales alcalinos y alcalinotérreos, el magnesio metálico se obtiene por electrólisis de su cloruro fundido, $MgCl_2$ (obtenido del agua de mar; vea la página 158).

TABLA 20.5 Propiedades de los metales alcalinotérreos

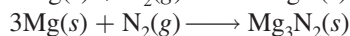
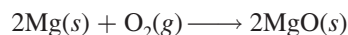
	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Configuración electrónica de valencia	$2s^2$	$3s^2$	$4s^2$	$5s^2$	$6s^2$
Densidad (g/cm^3)	1.86	1.74	1.55	2.6	3.5
Punto de fusión (°C)	1 280	650	838	770	714
Punto de ebullición (°C)	2 770	1 107	1 484	1 380	1 640
Radio atómico (pm)	112	160	197	215	222
Radio iónico (pm)*	34	78	106	127	143
Primera y segunda energías	899	738	590	548	502
de ionización (kJ/mol)	1 757	1 450	1 145	1 058	958
Electronegatividad	1.5	1.2	1.0	1.0	0.9
Potencial estándar de reducción (V)†	–1.85	–2.37	–2.87	–2.89	–2.90

* Se refiere al catión M^{2+}, donde M denota un átomo de metal alcalinotérreo.
† La semirreacción $M^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow M(s)$.

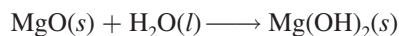
La química del magnesio es intermedia entre la del berilio y la de los elementos más pesados del grupo 2A. El magnesio no reacciona con agua fría pero reacciona lentamente con vapor de agua:

$$Mg(s) + H_2O(g) \longrightarrow MgO(s) + H_2(g)$$

Arde en el aire, con mucho brillo, para producir óxido de magnesio y nitruro de magnesio (vea la figura 4.9):

$$2Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2MgO(s)$$
$$3Mg(s) + N_2(g) \longrightarrow Mg_3N_2(s)$$

Esta propiedad hace que el magnesio (en forma de finas láminas o fibras) se utilice en los focos para fotografía, así como en las luces de Bengala.

El óxido de magnesio reacciona en forma muy lenta con el agua para formar hidróxido de magnesio, una suspensión sólida blanca, denominada *leche de magnesia* (vea la página 746) que se utiliza para el tratamiento de la indigestión ácida:

$$MgO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Mg(OH)_2(s)$$

El magnesio es un metal alcalinotérreo típico, ya que su hidróxido es una base fuerte. [El único hidróxido alcalinotérreo que no es una base fuerte es el $Be(OH)_2$, que es anfótero.]

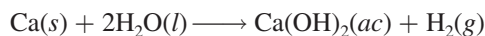
Los principales usos del magnesio se dan en las aleaciones estructurales ligeras, en la protección catódica (vea la sección 19.7), en síntesis orgánica y en las baterías. El magnesio es esencial para la vida vegetal y animal, y los iones Mg^{2+} no son tóxicos. Se calcula que, en promedio, un adulto ingiere 0.3 g de magnesio al día. El magnesio desempeña diversas funciones biológicas importantes. Está presente en los líquidos intracelulares y extracelulares. Los iones magnesio son esenciales para el funcionamiento correcto de un gran número de enzimas. El magnesio también está presente en el pigmento verde de las plantas, la clorofila, cuya participación en la fotosíntesis es muy importante.

Calcio

La corteza terrestre contiene alrededor de 3.4% en masa de calcio (vea la figura 8.15). El calcio se encuentra en forma de $CaCO_3$ en la piedra caliza, la calcita, la greda y el mármol; en la dolomita como $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ (figura 20.15); en el yeso como $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, y en la fluorita como CaF_2 (figura 20.16). La mejor forma de preparar calcio metálico es por electrólisis de cloruro de calcio fundido ($CaCl_2$).

Figura 20.16 Fluorita (CaF_2).

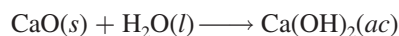
Al descender en el grupo 2A desde el berilio hasta el bario, se observa aumento de las propiedades metálicas. A diferencia del berilio y el magnesio, el calcio (igual que el estroncio y el bario) reacciona con agua fría para producir el hidróxido correspondiente, aunque la velocidad de la reacción es mucho menor que la de los metales alcalinos (vea la figura 4.14):

$$Ca(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(ac) + H_2(g)$$

El hidróxido de calcio [$Ca(OH)_2$] se conoce comúnmente como cal apagada o cal hidratada.

La cal (CaO), que también se denomina cal viva, es uno de los materiales más antiguos conocidos por la humanidad. La cal viva se produce por la descomposición térmica del carbonato de calcio (vea la sección 18.3):

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

en tanto que la cal apagada se produce por la reacción entre la cal viva y el agua:

$$CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(ac)$$

La cal viva se utiliza en metalurgia (vea la sección 20.2) y para eliminar SO_2 cuando se queman combustibles fósiles (vea la página 786). La cal apagada se utiliza para el tratamiento de aguas.

Durante muchos años, los granjeros han utilizado la cal para reducir la acidez del suelo destinado a los cultivos (un proceso denominado *encalado*). En la actualidad también se utiliza la cal para tratar los lagos afectados por la lluvia ácida (vea la sección 17.6).

El calcio metálico tiene usos muy limitados. Se utiliza principalmente como agente en aleaciones con metales como el aluminio y el cobre y en la preparación de berilio metálico a partir de sus compuestos. También se utiliza como agente deshidratante de disolventes orgánicos.

El calcio es un elemento esencial para la materia viva. Es el componente principal de huesos y dientes; el ion calcio está presente en una compleja sal fosfatada, la hidroxiapatita, $Ca_5(PO_4)_3OH$. Una función característica de los iones Ca^{2+} en los sistemas vivos es la activación de diversos procesos metabólicos. El calcio es vital en la acción del corazón, la coagulación sanguínea, la contracción muscular y en la transmisión de los impulsos nerviosos.

Figura 20.17 Corindón (Al_2O_3).

20.7 Aluminio

El aluminio (vea la figura 8.16) es el metal más abundante y ocupa el tercer lugar en abundancia como elemento de la corteza terrestre (7.5% en masa). No se encuentra en forma elemental en la naturaleza; su principal mena es la bauxita ($Al_2O_3 \cdot 2H_2O$). Otros minerales que contienen aluminio son la ortoclasa ($KAlSi_3O_8$), el berilo ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$), la criolita (Na_3AlF_6) y el corindón (Al_2O_3) (figura 20.17).

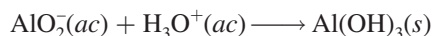
En general, el aluminio se prepara a partir de la bauxita, que con frecuencia se encuentra contaminada con sílice (SiO_2), óxidos de hierro y óxido de titanio(IV). Primero se calienta el mineral en una disolución de hidróxido de sodio para convertir la sílice en silicatos solubles:

$$SiO_2(s) + 2OH^-(ac) \longrightarrow SiO_3^{2-}(ac) + H_2O(l)$$

Al mismo tiempo, el óxido de aluminio se convierte en el ion aluminato (AlO_2^-):

$$Al_2O_3(s) + 2OH^-(ac) \longrightarrow 2AlO_2^-(ac) + H_2O(l)$$

Este tratamiento no afecta al óxido de hierro ni al óxido de titanio, los cuales se filtran. A continuación, la disolución se trata con ácido para precipitar el hidróxido de aluminio insoluble:

$$AlO_2^-(ac) + H_3O^+(ac) \longrightarrow Al(OH)_3(s)$$

Después de la filtración, el hidróxido de aluminio se calienta para obtener óxido de aluminio:

$$2Al(OH)_3(s) \longrightarrow Al_2O_3(s) + 3H_2O(g)$$

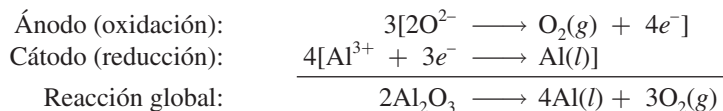
El óxido de aluminio anhidro, o *corindón*, se reduce hasta aluminio mediante el *proceso de Hall*.[3] En la figura 20.18 se muestra una celda electrolítica de Hall, que contiene una serie de

Figura 20.18 Producción electrolítica de aluminio según el proceso de Hall.

[3] Charles Martin Hall (1863-1914). Inventor estadounidense. Cuando Hall estudiaba la licenciatura en Oberlin College, se propuso encontrar una forma barata de extraer aluminio. Poco tiempo después de su graduación, cuando sólo tenía 22 años, Hall logró obtener aluminio a partir de óxido de aluminio, en su traspatio. Sorprendentemente casi al mismo tiempo, en Francia, Paul Héroult, otro inventor de 22 años, realizó el mismo descubrimiento, en un laboratorio con características semejantes.

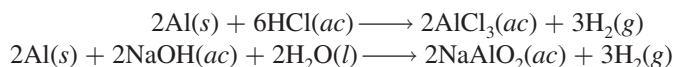
La criolita fundida proporciona un buen medio de conducción para la electrólisis.

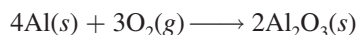
ánodos de carbono. El cátodo también es de carbono y constituye el recubrimiento interno de la celda. La clave del proceso de Hall estriba en el uso de la criolita, Na_3AlF_6 (p.f. 1 000°C) como disolvente del óxido de aluminio (p.f. 2 045°C). La mezcla se somete a electrólisis para producir aluminio y oxígeno gaseoso:

$$\begin{array}{rrcl} \text{Ánodo (oxidación):} & 3[2O^{2-} & \longrightarrow & O_2(g) + 4e^-] \\ \text{Cátodo (reducción):} & 4[Al^{3+} + 3e^- & \longrightarrow & Al(l)] \\ \hline \text{Reacción global:} & 2Al_2O_3 & \longrightarrow & 4Al(l) + 3O_2(g) \end{array}$$

El oxígeno gaseoso reacciona con los ánodos de carbono (a temperaturas elevadas) para formar monóxido de carbono, que se libera como gas. El aluminio metálico líquido (p.f. 660.2°C) cae al fondo del recipiente, de donde se drena poco a poco durante el procedimiento.

El aluminio es uno de los metales más versátiles que se conocen. Tiene una baja densidad (2.7 g/cm^3) y una alta resistencia a la tensión (es decir, puede estirarse o alargarse). El aluminio es maleable, puede formar láminas muy delgadas y es un excelente conductor de la electricidad. Su conductividad es alrededor de 65% de la del cobre. Sin embargo, debido a que el aluminio es más barato y más ligero que el cobre, es muy utilizado en las líneas de transmisión de alto voltaje. A pesar de que su uso más importante es en la construcción de aeronaves, el metal puro es demasiado suave y débil para soportar deformaciones fuertes. Sus propiedades mecánicas se mejoran en forma considerable en una aleación con pequeñas cantidades de metales como cobre, magnesio, manganeso o silicio. El aluminio no forma parte de los sistemas vivos y casi siempre se le considera inofensivo.

Al desplazarse de izquierda a derecha en la tabla periódica, a lo largo de un periodo, se observa una disminución gradual en las propiedades metálicas. Así, a pesar de que el aluminio se considera un metal activo, no reacciona con agua como lo hacen el sodio y el calcio. El aluminio reacciona con ácido clorhídrico y con bases fuertes como sigue:

$$2Al(s) + 6HCl(ac) \longrightarrow 2AlCl_3(ac) + 3H_2(g)$$
$$2Al(s) + 2NaOH(ac) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2NaAlO_2(ac) + 3H_2(g)$$

El aluminio forma rápidamente el óxido Al_2O_3 cuando se expone al aire:

$$4Al(s) + 3O_2(g) \longrightarrow 2Al_2O_3(s)$$

Una película de este óxido se queda fuertemente adherida al aluminio metálico, lo protege de la corrosión y explica, en cierta forma, la inesperada poca reactividad del aluminio.

El óxido de aluminio tiene una entalpía de formación exotérmica muy elevada ($\Delta H_f^\circ =$ –1 670 kJ/mol). Esta propiedad hace que el aluminio se utilice como propelente sólido para cohetes como los de algunos transbordadores espaciales. Cuando se enciende una mezcla de aluminio y perclorato de amonio (NH_4ClO_4), el aluminio se oxida hasta Al_2O_3 y el calor liberado en la reacción provoca una violenta expansión de los gases formados. Esta acción hace que el cohete se eleve.

La gran afinidad del aluminio por el oxígeno se manifiesta en forma clara en la reacción del polvo de aluminio con una gran variedad de óxidos metálicos, en particular los óxidos de los metales de transición, para producir los metales correspondientes. Una reacción común es

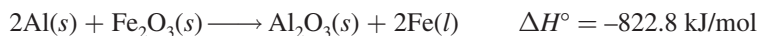
$$2Al(s) + Fe_2O_3(s) \longrightarrow Al_2O_3(s) + 2Fe(l) \qquad \Delta H^\circ = -822.8 \text{ kJ/mol}$$

que puede provocar una temperatura cercana a los 3 000°C. Esta reacción, que se utiliza en la soldadura del acero y del hierro, recibe el nombre de *reacción termita* (figura 20.19).

Figura 20.19 La temperatura de una reacción termita puede alcanzar casi 3 000°C.

El cloruro de aluminio existe como un dímero:

Cl Cl Cl
Al Al
Cl Cl Cl

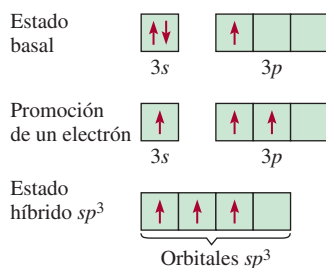
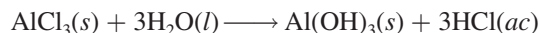
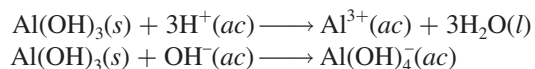



Figura 20.20 Hibridación sp^3 de un átomo de Al en Al_2Cl_6. Cada átomo de Al tiene un orbital híbrido sp^3 vacío que puede aceptar un par libre proveniente del átomo de Cl del puente.

Cada uno de los átomos de cloro del puente forma un enlace covalente normal y un enlace covalente coordinado (indicado mediante →) con dos átomos de aluminio. Se supone que cada átomo de aluminio tiene una hibridación sp^3, de modo que el orbital híbrido sp^3 vacío puede aceptar un par electrónico libre del átomo de cloro (figura 20.20). El cloruro de aluminio se hidroliza de la siguiente manera:

$$AlCl_3(s) + 3H_2O(l) \longrightarrow Al(OH)_3(s) + 3HCl(ac)$$

El hidróxido de aluminio, igual que el $Be(OH)_2$, es anfótero:

$$Al(OH)_3(s) + 3H^+(ac) \longrightarrow Al^{3+}(ac) + 3H_2O(l)$$
$$Al(OH)_3(s) + OH^-(ac) \longrightarrow Al(OH)_4^-(ac)$$

En contraste con los hidruros de boro, que conforman una serie bien definida de compuestos, el hidruro de aluminio es un polímero en el que cada átomo de aluminio está rodeado en forma octaédrica por puentes de átomos de hidrógeno (figura 20.21).

En 2002, los químicos prepararon el primer miembro de los hidruros de aluminio (Al_2H_6), el cual posee puentes de átomos de H como el diborano, B_2H_6.

Cuando se evapora lentamente una mezcla de disoluciones acuosas de sulfato de aluminio y sulfato de potasio, se forman cristales de $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Se forman cristales semejantes si se sustituye el K^+ por Na^+ o NH_4^+ y el Al^{3+} por Cr^{3+} o Fe^{3+}. Estos compuestos se llaman *alumbres* y tienen la fórmula general:

$$M^+M^{3+}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O \qquad \begin{array}{r} M^+: K^+, Na^+, NH_4^+ \\ M^{3+}: Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+} \end{array}$$

Los alumbres son ejemplos de sales dobles, es decir, sales que contienen dos cationes diferentes.

Figura 20.21 Estructura del hidruro de aluminio. Observe que este compuesto es un polímero. Cada átomo de Al está rodeado octaédricamente por seis puentes de átomos de H.

QUÍMICA *en acción*

Reciclamiento de aluminio

En 1960, las latas de aluminio para refrescos eran prácticamente desconocidas; sin embargo, a inicios de la década de 1970 se utilizaron más de 1 300 millones de libras (580 000 toneladas) de aluminio para fabricar estos contenedores. La razón de la popularidad del aluminio en la industria de los alimentos es que se trata de un elemento no tóxico, inodoro, insípido y ligero. Además, es un buen conductor térmico, así el fluido en el interior del contenedor puede enfriarse con rapidez.

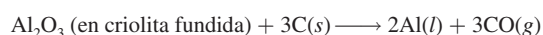
Izquierda: recolección de latas de aluminio para reciclarlas. Derecha: fundición y purificación del aluminio reciclado.

Resumen de conceptos

1. Según sus reactividades, los metales se presentan en la naturaleza en estado libre o combinado.
2. La recuperación de un metal a partir de su mena es un proceso que consta de tres pasos. Primero, se debe preparar la mena. Después, el metal se separa, por lo general, mediante un proceso de reducción y por último se purifica.
3. Los métodos que se utilizan comúnmente para purificar los metales son la destilación, la electrólisis y la refinación por zonas.
4. Los enlaces metálicos se pueden concebir como la fuerza entre los iones positivos inmersos en un mar de electrones. En términos de la teoría de las bandas, los orbitales atómicos se fusionan para formar bandas de energía. Una sustancia es conductora cuando los electrones se pueden promover fácilmente a la banda de conducción, donde son libres para moverse a través de la sustancia.
5. En los aislantes, la brecha de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción es tan grande que los electrones no se pueden promover a la banda de conducción. En los semiconductores, los electrones pueden cruzar la brecha de energía a temperaturas más altas, y por tanto la conductividad se incrementa con el aumento en la temperatura a medida que más electrones pueden alcanzar la banda de conducción.
6. Los semiconductores del tipo *n* contienen impurezas donadoras y electrones extra. Los semiconductores de tipo *p* contienen impurezas aceptoras y “agujeros positivos”.
7. Los metales alcalinos son los más reactivos de todos los elementos metálicos. Tienen un número de oxidación +1 en sus compuestos. En condiciones especiales, algunos de ellos también forman iones mononegativos.
8. Los metales alcalinotérreos son un poco menos reactivos que los metales alcalinos. Casi siempre tienen un número de

No obstante, el tremendo incremento en la demanda de aluminio tiene un gran inconveniente. En Estados Unidos, anualmente se desechan más de 3 000 millones de libras (1 340 000 toneladas) de latas y láminas de metal, las cuales cubren las zonas rurales y tapan los rellenos sanitarios. La mejor solución para este problema ambiental, y la forma de impedir el rápido agotamiento de un recurso limitado, es el reciclamiento.

¿Cuáles son los beneficios económicos del reciclamiento del aluminio? Si se compara la energía consumida en la producción de aluminio a partir de la bauxita con la que se consume cuando se recicla el aluminio, se tiene que la reacción para el proceso de Hall se puede representar como

$$Al_2O_3 \text{ (en criolita fundida)} + 3C(s) \longrightarrow 2Al(l) + 3CO(g)$$

Para la cual $\Delta H° = 1340$ kJ/mol y $\Delta S° = 586$ J/K · mol. A 1 000°C, que es la temperatura del proceso, el cambio de la energía libre estándar de la reacción está dada por

$$G° = \quad H° - T \quad S°$$
$$= 1340 \text{ kJ/mol} - (1273 \text{ K}) \frac{586 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}}$$
$$= 594 \text{ kJ/mol}$$

La ecuación (19.3) afirma que $\Delta G° = -nFE°$; por tanto, la cantidad de energía eléctrica para producir 1 mol de Al a partir de la bauxita es de 594 kJ/2, o 297 kJ.

El reciclamiento del aluminio sólo requiere la suficiente energía para calentar el metal hasta su punto de fusión (660°C) más el calor de fusión (10.7 kJ/mol). El cambio de calor para que 1 mol de aluminio se caliente de 25°C a 660°C es

$$\text{insumo de calor} = \mathcal{M}s\Delta t$$
$$= (27.0 \text{ g})(0.900 \text{ J/g} \cdot °\text{C})(660 - 25)°\text{C}$$
$$= 15.4 \text{ kJ}$$

donde $\mathcal{M}$ es la masa molar, s es el calor específico del Al y Δt es el cambio de temperatura. Así, la energía total necesaria para reciclar un mol de Al está dada por

$$\text{energía total} = 15.4 \text{ kJ} + 10.7 \text{ kJ}$$
$$= 26.1 \text{ kJ}$$

Para comparar los requisitos de energía de los dos métodos se escribe

$$\frac{\text{energía necesaria para reciclar 1 mol de Al}}{\text{energía necesaria para producir 1 mol de Al mediante electrólisis}}$$
$$= \frac{26.1 \text{ kJ}}{297 \text{ kJ}} \times 100\%$$
$$= 8.8\%$$

Así, al reciclar las latas de aluminio se está ahorrando aproximadamente 91% de la energía requerida para extraer el metal de la bauxita. Gracias al reciclamiento de la mayoría de las latas de aluminio desechadas, cada año se ahorran 20 000 millones de kilowatts-hora de electricidad: cerca de 1% de la energía eléctrica que se utiliza cada año en Estados Unidos (watt es la unidad de energía, 1 watt = 1 joule por segundo).

oxidación de +2 en sus compuestos. Las propiedades de los metales alcalinotérreos se vuelven cada vez más metálicas a medida que se desciende en su grupo periódico.

9. El aluminio no reacciona con agua debido a la formación de un óxido protector; su hidróxido es anfótero.

Términos básicos

Aislantes, p. 895
Aleación, p. 886
Amalgama, p. 887
Conductores, p. 895
Ferromagnéticos, p. 887
Impurezas aceptoras, p. 896
Impurezas donadoras, p. 895
Mena, p. 886
Metalurgia, p. 886
Mineral, p. 886
Pirometalurgia, p. 888
Semiconductor tipo *n*, p. 895
Semiconductor tipo *p*, p. 896
Semiconductores, p. 895
Teoría de las bandas, p. 894

Preguntas y problemas

Abundancia de los metales

Preguntas de repaso

20.1 Defina mineral, mena y metalurgia.

20.2 Mencione tres metales que generalmente se encuentran en la naturaleza sin combinar y tres metales que siempre se encuentran en estado combinado.

20.3 Escriba las fórmulas químicas de los siguientes minerales: *a*) calcita, *b*) dolomita, *c*) fluorita, *d*) halita, *e*) corindón, *f*) magnetita, *g*) berilo, *h*) galena, *i*) epsomita, *j*) anhidrita.

20.4 Nombre los siguientes minerales: *a*) $MgCO_3$, *b*) Na_3AlF_6, *c*) Al_2O_3, *d*) Ag_2S, *e*) HgS, *f*) ZnS, *g*) $SrSO_4$, *h*) $PbCO_3$, *i*) MnO_2, *j*) TiO_2.

Procesos metalúrgicos

Preguntas de repaso

20.5 Describa las principales etapas en la preparación de una mena.

20.6 ¿Qué significa calcinar, en metalurgia? ¿Por qué el calcinado o tostación es una causa importante de la contaminación del aire y de la lluvia ácida?

20.7 Describa con ejemplos los procesos de reducción química y reducción electrolítica utilizados en la producción de metales.

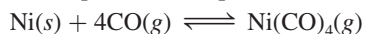
20.8 Describa las etapas principales en la purificación de los metales.

20.9 Describa la extracción del hierro en un alto horno.

20.10 Analice brevemente el proceso de manufactura del acero.

Problemas

20.11 En el proceso de Mond para la purificación de níquel, se pasa CO sobre níquel metálico para formar $Ni(CO)_4$:

$$Ni(s) + 4CO(g) \rightleftharpoons Ni(CO)_4(g)$$

Calcule la constante de equilibrio de la reacción a 80°C, sabiendo que la energía libre de formación estándar del $CO(g)$ y del $Ni(CO)_4(g)$ son –137.3 kJ/mol y –587.4 kJ/mol, respectivamente. (Suponga que ΔG_f° es independiente de la temperatura.)

20.12 El cobre se purifica por electrólisis (vea la figura 20.6). Se utiliza un ánodo de 5.00 kg en una celda en la que la corriente es de 37.8 A. ¿Durante cuánto tiempo (en horas) debe pasarse la corriente para disolver este ánodo y electrodepositarlo en el cátodo?

20.13 Considere el procedimiento electrolítico para la purificación del cobre descrito en la figura 20.6. Suponga que una muestra de cobre contiene las siguientes impurezas: Fe, Ag, Zn, Au, Co, Pt y Pb. ¿Cuáles de los metales se oxidarán y se disolverán en la disolución y cuáles permanecerán intactos y simplemente formarán los lodos que se acumulan en el fondo de la celda?

20.14 ¿Cómo se puede obtener zinc a partir de la esfalerita (ZnS)?

20.15 Partiendo de rutilo (TiO_2), explique cómo se puede obtener titanio metálico puro. (*Sugerencia:* Primero convierta el TiO_2 en $TiCl_4$. A continuación, reduzca el $TiCl_4$ con Mg. Revise las propiedades físicas de $TiCl_4$, Mg y $MgCl_2$ en un manual de química.)

20.16 Cierta mina produce 2.0×10^8 kg de cobre por año, a partir de calcopirita ($CuFeS_2$). La mena contiene sólo 0.80% de Cu en masa. *a*) Si la densidad de la mena es de 2.8 g/cm^3, calcule el volumen de la mena (en cm^3) que se utiliza cada año. *b*) Calcule la masa (en kg) del SO_2 que se produce por calcinado (suponga que la calcopirita es la única fuente de azufre).

20.17 ¿Cuáles de los siguientes compuestos requieren una electrólisis para obtener el metal libre?: Ag_2S, $CaCl_2$, NaCl, Fe_2O_3, Al_2O_3, $TiCl_4$.

20.18 A pesar de que la cantidad de hierro es sólo dos terceras partes de la del aluminio en la corteza terrestre, cuesta casi una cuarta parte producir la misma masa de hierro. ¿Por qué?

Teoría de las bandas de conductividad eléctrica

Preguntas de repaso

20.19 Defina los siguientes términos: conductor, aislante, elementos semiconductores, impurezas donadoras, impurezas aceptoras, semiconductores tipo *n*, semiconductores tipo *p*.

20.20 Analice brevemente la naturaleza del enlace en los metales, en los aislantes y en los elementos semiconductores.

20.21 Describa las características generales de los semiconductores tipo *n* y tipo *p*.

20.22 Diga si el silicio formará un semiconductor tipo *n* o tipo *p* con los siguientes elementos: Ga, Sb, Al, As.

Metales alcalinos

Preguntas de repaso

20.23 ¿Cómo se prepara comercialmente el sodio?

20.24 ¿Por qué en general el potasio no se prepara por electrólisis de alguna de sus sales?

20.25 Describa los usos de los siguientes compuestos: NaCl, Na_2CO_3, NaOH, KOH, KO_2.

20.26 ¿En qué condiciones forman el sodio y el potasio los iones Na^- y K^-?

Problemas

20.27 Complete y balancee las siguientes ecuaciones:

a) $K(s) + H_2O(l) \longrightarrow$

b) $NaH(s) + H_2O(l) \longrightarrow$

c) $Na(s) + O_2(g) \longrightarrow$

d) $K(s) + O_2(g) \longrightarrow$

20.28 Escriba una ecuación balanceada para cada una de las siguientes reacciones: *a*) el sodio reacciona con agua; *b*) una disolución acuosa de NaOH reacciona con CO_2; *c*) el Na_2CO_3 sólido reacciona con una disolución de HCl; *d*) el $NaHCO_3$ sólido reacciona con una disolución de HCl; *e*) se calienta $NaHCO_3$ sólido; *f*) se calienta Na_2CO_3 sólido.

20.29 Es factible utilizar el hidruro de sodio (NaH) como agente secante para muchos disolventes orgánicos. Explique cómo funciona.

20.30 Calcule el volumen de CO_2 a 10.0°C y 746 mmHg de presión que se obtiene al tratar 25.0 g de Na_2CO_3 con un exceso de ácido clorhídrico.

Metales alcalinotérreos

Preguntas de repaso

20.31 Diga cuáles son las menas comunes de magnesio y de calcio.

20.32 ¿Cómo se obtienen comercialmente el magnesio y el calcio?

Problemas

20.33 A partir de los datos termodinámicos del apéndice 3, calcule los valores de $\Delta H°$ para las siguientes descomposiciones:

a) $MgCO_3(s) \longrightarrow MgO(s) + CO_2(g)$

b) $CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$

¿Cuál de los dos compuestos se descompone más fácilmente con el calor?

20.34 Describa la preparación de óxido de magnesio a partir de magnesio y ácido nítrico concentrado. [*Sugerencia:* Primero convierta el Mg en $Mg(NO_3)_2$. A continuación se puede obtener MgO por calentamiento de $Mg(NO_3)_2$.]

20.35 Describa dos formas de preparación del cloruro de magnesio.

20.36 El valor de la segunda energía de ionización del magnesio es sólo aproximadamente el doble de la primera, pero la tercera energía de ionización es 10 veces mayor que la primera. ¿Por qué se necesita tanta energía para quitar el tercer electrón?

20.37 Haga una lista de los sulfatos de los metales del grupo 2A, y acomódelos en orden creciente de su solubilidad en agua. Explique la tendencia. (*Sugerencia:* Consulte un manual de química.)

20.38 El helio contiene el mismo número de electrones en su capa externa que los metales alcalinotérreos. Explique por qué el helio es inerte y los metales del grupo 2A no lo son.

20.39 Cuando el calcio se expone al aire forma, en primer lugar, óxido de calcio que posteriormente se convierte en hidróxido de calcio y por último en carbonato de calcio. Escriba una ecuación balanceada para cada paso.

20.40 Escriba las fórmulas químicas de: *a*) cal viva, *b*) cal apagada y *c*) calhidra.

Aluminio

Preguntas de repaso

20.41 Describa el proceso de Hall para la preparación de aluminio.

20.42 ¿Qué propiedad hace que el aluminio sea inerte?

Problemas

20.43 Antes de que Hall inventara su proceso electrolítico, el aluminio se obtenía por reducción de su cloruro con un metal activo. ¿Qué metales se pueden utilizar para la obtención de aluminio en esta forma?

20.44 En el proceso de Hall, ¿cuántas horas tardarán en depositarse 664 g de Al con una corriente de 32.6 A?

20.45 El aluminio forma los iones complejos $AlCl_4^-$ y AlF_6^{3-}. Describa las estructuras de estos iones. No se forma $AlCl_6^{3-}$. ¿Por qué? (*Sugerencia:* Considere los tamaños relativos de los iones Al^{3+}, F^- y Cl^-.)

20.46 La reacción global para la producción electrolítica del aluminio mediante el proceso de Hall se representa como

$$Al_2O_3(s) + 3C(s) \longrightarrow 2Al(l) + 3CO(g)$$

A 1 000°C, el cambio de energía libre estándar de este proceso es 594 kJ/mol. *a*) Calcule el voltaje mínimo que se requiere para producir 1 mol de aluminio a esta temperatura. *b*) Si el voltaje real que se aplica es exactamente igual al triple del valor ideal, calcule la energía que se requiere para producir 1.00 kg del metal.

20.47 En disolución básica, el aluminio metálico es un agente reductor fuerte, ya que se oxida a AlO_2^-. Escriba las ecuaciones balanceadas para la reacción del Al, en disolución básica, en los siguientes casos: *a*) con $NaNO_3$ para formar amoniaco; *b*) con agua, para formar hidrógeno; *c*) con Na_2SnO_3 para formar estaño metálico.

20.48 Escriba una ecuación balanceada para la descomposición térmica del nitrato de aluminio para formar óxido de aluminio, dióxido de nitrógeno y oxígeno gaseoso.

20.49 Describa algunas de las propiedades del aluminio que lo convierten en uno de los metales más versátiles que se conocen.

20.50 La presión del Al_2Cl_6 gaseoso aumenta más rápido con la temperatura que lo predicho por la ecuación de los gases ideales, a pesar de que el Al_2Cl_6 se comporta como un gas ideal. Explique por qué.

20.51 Empezando con aluminio, describa, con ecuaciones balanceadas, la preparación de *a*) Al_2Cl_6, *b*) Al_2O_3, *c*) $Al_2(SO_4)_3$, *d*) $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

20.52 Explique el cambio que se produce en el enlace cuando el Al_2Cl_6 se disocia para formar $AlCl_3$ en fase gaseosa.

Problemas adicionales

20.53 En la manufactura del acero, las impurezas no metálicas como P, S y Si se eliminan en forma de los óxidos correspondientes. En general, el interior del horno se recubre

con $CaCO_3$ y $MgCO_3$, que se descomponen a altas temperaturas para formar CaO y MgO. ¿Cómo ayudan el CaO y el MgO a eliminar los óxidos de los no metales?

20.54 Cuando 1.164 g de cierto sulfuro metálico fueron calcinados en aire, se formaron 0.972 g del óxido del metal. Si el número de oxidación del metal es +2, calcule su masa molar.

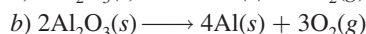
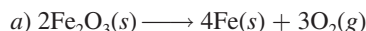
20.55 Inicialmente se suponía que el enlace metálico estaba formado por pares electrónicos localizados, compartidos entre los átomos del metal. ¿Qué evidencia proporciona un argumento contra este punto de vista?

20.56 En relación con la figura 20.6, ¿se podría esperar la reducción del H_2O y H^+ en el cátodo y la oxidación del H_2O en el ánodo?

20.57 Una muestra de 0.450 g de acero contiene manganeso como impureza. La muestra se disuelve en una disolución ácida y el manganeso se oxida hasta ion permanganato MnO_4^-. Al reaccionar con 50.0 mL de una disolución de $FeSO_4$ 0.0800 *M*, el ion MnO_4^- se reduce hasta Mn^{2+}. A continuación, el exceso de iones Fe^{2+} se oxida hasta Fe^{3+} con 22.4 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0.0100 *M*. Calcule el porcentaje en masa de manganeso en la muestra.

20.58 Conociendo que $\Delta G_f^\circ(Fe_2O_3) = -741.0$ kJ/mol y que $\Delta G_f^\circ(Al_2O_3) = -1\,576.4$ kJ/mol, calcule ΔG° de las siguientes reacciones a 25°C:

a) $2Fe_2O_3(s) \longrightarrow 4Fe(s) + 3O_2(g)$

b) $2Al_2O_3(s) \longrightarrow 4Al(s) + 3O_2(g)$

20.59 Utilice compuestos del aluminio como ejemplo para explicar el significado del anfoterismo.

20.60 Con frecuencia se utiliza nitrógeno cuando se requiere una atmósfera inerte para algún proceso metalúrgico. Sin embargo, para la reducción de $TiCl_4$ con magnesio se utiliza helio. Explique por qué no es posible utilizar nitrógeno en este proceso.

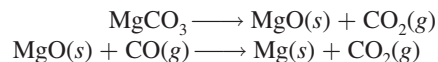
20.61 Se ha demostrado que la especie Na_2 se forma en fase de vapor. Describa la formación de la "molécula de disodio" en términos de un diagrama energético de orbitales moleculares. ¿Se podría esperar que los metales alcalinotérreos mostraran una propiedad semejante?

20.62 Explique cada una de las siguientes aseveraciones: *a*) Una disolución acuosa de $AlCl_3$ es ácida. *b*) El $Al(OH)_3$ se disuelve en disoluciones de NaOH pero no en disolución de NH_3.

20.63 Escriba ecuaciones balanceadas para las siguientes reacciones: *a*) calentamiento del carbonato de aluminio, *b*) la reacción entre $AlCl_3$ y K, *c*) la reacción entre las disoluciones de Na_2CO_3 y de $Ca(OH)_2$.

20.64 Escriba una ecuación balanceada para la reacción entre el óxido de calcio y una disolución de HCl diluida.

20.65 ¿Qué es incorrecto en el siguiente procedimiento para la obtención de magnesio?

$$MgCO_3 \longrightarrow MgO(s) + CO_2(g)$$
$$MgO(s) + CO(g) \longrightarrow Mg(s) + CO_2(g)$$

20.66 Explique por qué la mayoría de los metales tienen una apariencia lustrosa titilante.

20.67 Prediga las propiedades químicas del francio, el último miembro del grupo 1A.

20.68 Describa una aplicación médica, o relacionada con la salud, de cada uno de los siguientes compuestos: NaF, Li_2CO_3, $Mg(OH)_2$, $CaCO_3$, $BaSO_4$, $Al(OH)_2NaCO_3$. (Es necesario que haga una búsqueda en la web para algunos de estos compuestos.)

20.69 A continuación se presentan dos esquemas de reacción en los que interviene el magnesio. *Esquema I*: Cuando se quema el magnesio con oxígeno se forma un sólido blanco (A). A se disuelve en HCl 1 *M* formando una disolución incolora (B). Al adicionar Na_2CO_3 a B, se forma un precipitado blanco (C). Por calentamiento, C se descompone formando D y se genera un gas incoloro (E). Cuando se hace pasar E a través de calhidra [una suspensión acuosa de $Ca(OH)_2$], aparece un precipitado blanco (F). *Esquema II*: El magnesio reacciona con H_2SO_4 1 *M* para producir una disolución incolora (G). Al tratar G con un exceso de NaOH se produce un precipitado blanco (H). H se disuelve en HNO_3 1 *M* para formar una disolución incolora. Cuando se evapora lentamente esta disolución, aparece un sólido blanco (I). Por calentamiento de I se desprende un gas de color café. Identifique los compuestos desde A hasta I y escriba las ecuaciones que representen las reacciones implicadas.

20.70 El litio y el magnesio muestran una relación diagonal en algunas propiedades químicas. ¿Cuál es la semejanza entre el litio y el magnesio cuando reaccionan con oxígeno y con nitrógeno? Consulte un manual de química y compare la solubilidad de los carbonatos, los fluoruros y los fosfatos de estos metales.

20.71 En algunas ocasiones los metales alcalinos se almacenan en una atmósfera inerte para evitar la formación de óxidos, peróxidos y superóxidos. ¿Cuáles de los siguientes gases no podrían utilizarse en el caso del litio? ¿Por qué?: Ne, Ar, N_2 y Kr.

20.72 ¿Cuál de los siguientes metales no se encuentra en estado libre en la naturaleza?: Ag, Cu, Zn, Au, Pt.

Problemas especiales

20.73 Después de calentarse, una superficie metálica (como la de una sartén de cocina o una cacerola) adquiere un patrón de color como el de una mancha de petróleo en el agua. Explique.

20.74 Las pruebas químicas de cuatro metales A, B, C y D muestran los siguientes resultados:

a) Sólo B y C reaccionan con HCl 0.5 *M* para producir H_2 gaseoso.

b) Cuando se agrega B a una disolución que contiene iones de los otros metales se forman A, C y D metálicos.

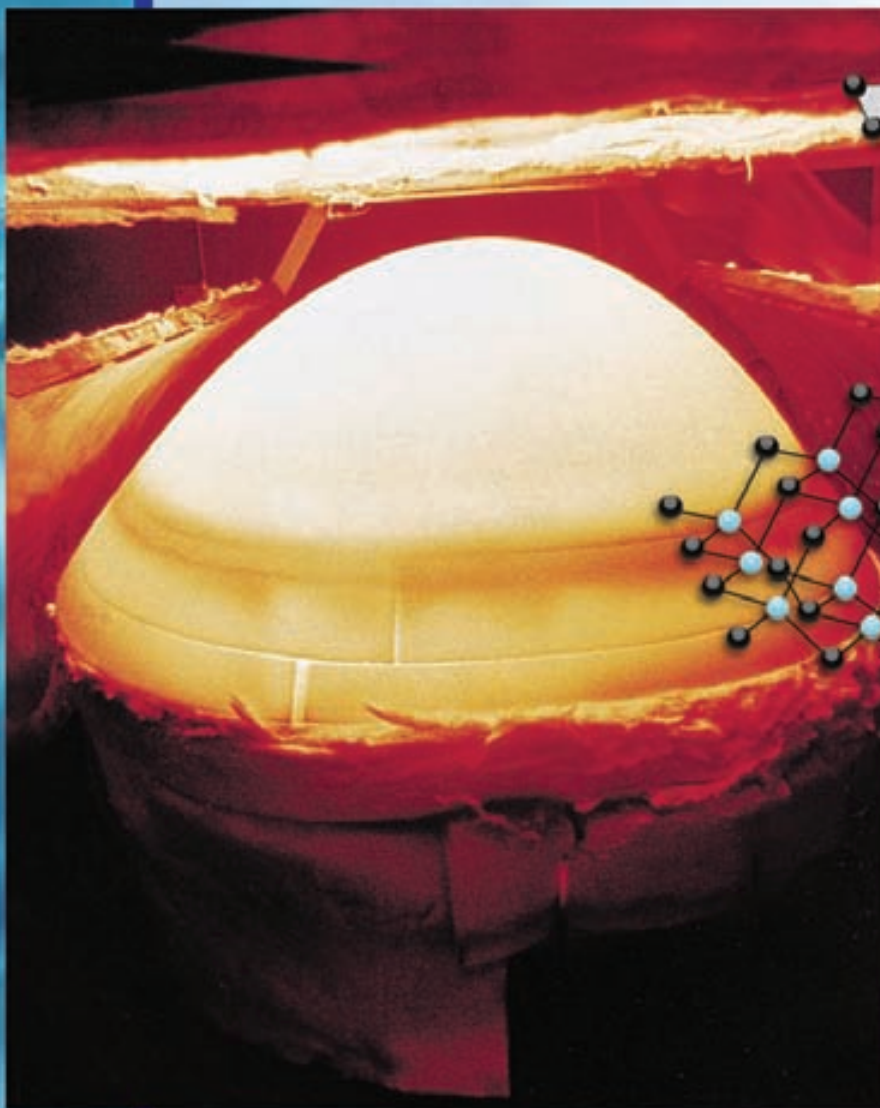
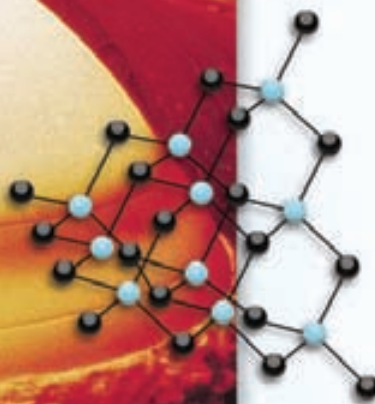
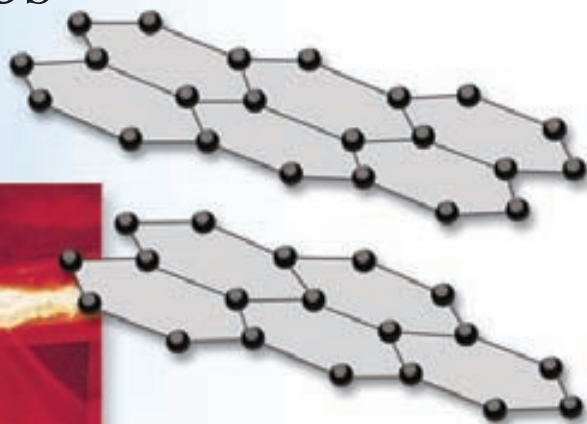
c) A reacciona con HNO_3 6 *M* pero D no lo hace.

Acomode los metales en orden creciente en cuanto a su capacidad de actuar como agentes reductores. Mencione cuatro metales que cumplan con estas características.

20.75 La conductividad eléctrica del cobre metálico disminuye con la temperatura, pero la de una disolución de $CuSO_4$ aumenta con la temperatura. Explique.

20.76 Como se analizó en el capítulo, el superóxido de potasio (KO_2) es una fuente útil de oxígeno que se emplea en los equipos de respiración. Calcule la presión a la cual el oxígeno gaseoso almacenado a 20°C tendría la misma densidad que el oxígeno gaseoso proporcionado por KO_2. La densidad de KO_2 a 20°C es 2.15 g/cm^3.

20.77 Una muestra de 10.00 g de sodio reacciona con oxígeno para formar 13.83 g de óxido de sodio (Na_2O) y peróxido de sodio (Na_2O_2). Calcule la composición porcentual de la mezcla.

Elementos no metálicos y sus compuestos

El cono de la punta del transbordador espacial está hecho de carburo de grafito y silicio, y puede soportar las altísimas temperaturas que se generan cuando el vehículo ingresa a la atmósfera terrestre. Los modelos muestran el carburo de grafito y silicio, el cual tiene una estructura de diamante.

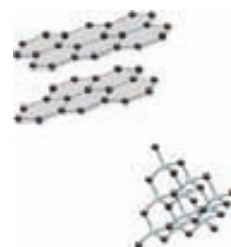
21

Sumario

Avance del capítulo

- Este capítulo inicia con el examen de las propiedades generales de los no metales. (21.1)
- Podremos observar que el hidrógeno no tiene una posición única en la tabla periódica. Aprenderemos acerca de la preparación de hidrógeno y estudiaremos diferentes tipos de compuestos que contienen hidrógeno. También analizaremos la reacción de hidrogenación y la función que tiene el hidrógeno en la producción de energía. (21.2)
- Luego, consideraremos el mundo inorgánico del carbono en términos de los carburos, cianuros y monóxido de carbono y dióxido de carbono. (21.3)
- El nitrógeno es el elemento más abundante en la atmósfera. Sus compuestos principales son amoniaco, hidracina y varios óxidos. El ácido nítrico, un agente oxidante fuerte, es un compuesto químico industrial importante. El fósforo es el otro elemento significativo del grupo 5A. Es un componente esencial de los dientes y huesos y de los materiales genéticos como el ácido desoxirribonucleico (ADN) y ácido ribonucleico (ARN). Los compuestos de fósforo incluyen hidruros y óxidos. El ácido fosfórico tiene muchas aplicaciones comerciales. (21.4)
- El oxígeno es el elemento más abundante en la corteza terrestre. Forma compuestos con la mayor parte de los demás elementos como óxidos, peróxidos y superóxidos. Su forma alotrópica, el ozono, es un fuerte agente oxidante. El azufre, el segundo miembro del grupo 6A, también forma muchos compuestos con metales y no metales. El ácido sulfúrico es el compuesto químico industrial más importante en el mundo. (21.5)
- Los halógenos son los elementos más electronegativos y reactivos entre los no metales. Estudiaremos las preparaciones, propiedades, reacciones y aplicaciones de sus compuestos. (21.6)

De los 117 elementos conocidos, sólo 25 son no metálicos. A diferencia de los metales, la química de estos elementos es muy diversa. A pesar de que representan un número muy reducido, la mayoría de los elementos esenciales para los sistemas biológicos son no metales (H, C, N, P, O, S, Cl e I). En este grupo también se incluyen los elementos menos reactivos, los gases nobles. Las propiedades únicas del hidrógeno lo apartan del resto de los elementos de la tabla periódica. Toda una rama de la química, la química orgánica, se basa en los compuestos del carbono.

En este capítulo estudiaremos los elementos no metálicos. Haremos énfasis en las propiedades químicas importantes y en la función de los no metales y sus compuestos en los procesos industriales, químicos y biológicos.

21.1 Propiedades generales de los no metales

Las propiedades de los no metales son más variadas que las de los metales. Algunos no metales son gases en estado elemental: hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, flúor, cloro y los gases nobles. Sólo uno, el bromo, es un líquido. Todos los demás no metales son sólidos a temperatura ambiente. A diferencia de los metales, los elementos no metálicos son malos conductores del calor y la electricidad, y pueden tener números de oxidación tanto positivos como negativos.

Un pequeño grupo de elementos, llamados metaloides, tienen propiedades características tanto de metales como de no metales. Los metaloides boro, silicio, germanio y arsénico son elementos semiconductores (vea la sección 20.3).

Recuerde que el hidrógeno no tiene una posición totalmente adecuada en la tabla periódica.

Los no metales son más electronegativos que los metales. La electronegatividad de los elementos aumenta de izquierda a derecha a lo largo de cualquier periodo y de abajo hacia arriba en cualquier grupo de la tabla periódica (vea la figura 9.5). A excepción del hidrógeno, los no metales se concentran en la parte superior derecha de la tabla periódica (figura 21.1). Los compuestos que se forman por la combinación entre metales y no metales tienden a ser iónicos, formando un catión metálico y un anión no metálico.

En este capítulo estudiaremos la química de algunos elementos no metálicos comunes e importantes: hidrógeno; carbono (grupo 4A); nitrógeno y fósforo (grupo 5A); oxígeno y azufre (grupo 6A), y flúor, cloro, bromo y yodo (grupo 7A).

21.2 Hidrógeno

El hidrógeno es el más sencillo de los elementos conocidos; su forma atómica más común sólo contiene un protón y un electrón. Sin embargo, el hidrógeno sólo existe en estado atómico a temperaturas muy elevadas. Por lo general, el hidrógeno elemental es una molécula diatómica, producto de una reacción exotérmica entre átomos de H:

$$H(g) + H(g) \longrightarrow H_2(g) \qquad \Delta H° = -436.4 \text{ kJ/mol}$$

El hidrógeno molecular es un gas incoloro, inodoro y no es tóxico. Tiene un punto de ebullición de –252.9°C (20.3 K) a 1 atm.

1 1A	2 2A	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8	9 8B	10	11 1B	12 2B	13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
1 **H**																	2 **He**
3 **Li**	4 **Be**											5 **B**	6 **C**	7 **N**	8 **O**	9 **F**	10 **Ne**
11 **Na**	12 **Mg**											13 **Al**	14 **Si**	15 **P**	16 **S**	17 **Cl**	18 **Ar**
19 **K**	20 **Ca**	21 **Sc**	22 **Ti**	23 **V**	24 **Cr**	25 **Mn**	26 **Fe**	27 **Co**	28 **Ni**	29 **Cu**	30 **Zn**	31 **Ga**	32 **Ge**	33 **As**	34 **Se**	35 **Br**	36 **Kr**
37 **Rb**	38 **Sr**	39 **Y**	40 **Zr**	41 **Nb**	42 **Mo**	43 **Tc**	44 **Ru**	45 **Rh**	46 **Pd**	47 **Ag**	48 **Cd**	49 **In**	50 **Sn**	51 **Sb**	52 **Te**	53 **I**	54 **Xe**
55 **Cs**	56 **Ba**	57 **La**	72 **Hf**	73 **Ta**	74 **W**	75 **Re**	76 **Os**	77 **Ir**	78 **Pt**	79 **Au**	80 **Hg**	81 **Tl**	82 **Pb**	83 **Bi**	84 **Po**	85 **At**	86 **Rn**
87 **Fr**	88 **Ra**	89 **Ac**	104 **Rf**	105 **Db**	106 **Sg**	107 **Bh**	108 **Hs**	109 **Mt**	110 **Ds**	111 **Rg**	112	113	114	115	116	(117)	118

Figura 21.1 Elementos representativos no metálicos (en azul) y metaloides (en gris).

El hidrógeno es el elemento más abundante en el universo; constituye aproximadamente 70% de la masa total del mismo. Es el décimo elemento en abundancia en la corteza terrestre, donde se encuentra combinado con otros elementos. A diferencia de Júpiter y Saturno, la Tierra no tiene una fuerza gravitacional tan grande como para retener las ligeras moléculas de H_2, por lo que el hidrógeno no forma parte de la atmósfera terrestre.

La configuración electrónica del estado fundamental del H es $1s^1$. Se parece a los metales alcalinos en que puede oxidarse hasta el ion H^+, que existe en forma hidratada en las disoluciones acuosas. Por otra parte, el hidrógeno se parece a los halógenos, ya que forma el ion hidruro (H^-), con una carga negativa, que es isoelectrónico del helio ($1s^2$). El hidrógeno se encuentra formando un gran número de compuestos covalentes. Es el único que tiene la capacidad de formar enlaces por puente de hidrógeno (vea la sección 11.2).

Por lo regular el hidrógeno tiene un estado de oxidación de +1 en sus compuestos, pero en hidruros iónicos tiene un estado de oxidación de −1.

El hidrógeno gaseoso tiene una importante función en los procesos industriales. Aproximadamente 95% del hidrógeno que se produce tiene algún uso cautivo; es decir, se produce en la planta o cerca de ella, donde se utiliza para procesos industriales, como es el caso de la síntesis de amoniaco. En escala industrial se prepara mediante la reacción entre propano (del gas natural y también como subproducto de la refinación del petróleo) y vapor de agua en presencia de un catalizador, a 900°C:

$$C_3H_8(g) + 3H_2O(g) \longrightarrow 3CO(g) + 7H_2(g)$$

En otro proceso, el vapor de agua se pasa sobre un lecho de coque calentado al rojo:

$$C(s) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g)$$

La mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno gaseosos producida en esta reacción se conoce por lo regular como *gas de agua*. Durante muchos años se utilizó el gas de agua como combustible, ya que tanto el CO como el H_2 se queman en el aire, pero debido a que el CO es venenoso, el gas de agua se sustituyó por gases naturales, como metano y propano.

Es posible preparar con facilidad pequeñas cantidades de hidrógeno en el laboratorio a partir de la reacción de zinc con ácido clorhídrico diluido (figura 21.2):

$$Zn(s) + 2HCl(ac) \longrightarrow ZnCl_2(ac) + H_2(g)$$

El hidrógeno gaseoso también se puede producir por la reacción entre un metal alcalino o un metal alcalinotérreo (Ca o Ba) y agua (vea la sección 4.4), pero estas reacciones son demasia-

Figura 21.2 Aparato para la preparación en laboratorio de hidrógeno gaseoso. El gas se recoge por encima del agua, como es también el caso del oxígeno gaseoso (vea la figura 5.12).

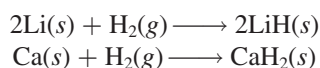
do violentas para utilizarse en la preparación de hidrógeno gaseoso en el laboratorio. El hidrógeno gaseoso muy puro se puede obtener por electrólisis del agua, pero este método consume demasiada energía para practicarlo en gran escala.

Hidruros binarios

Los *hidruros binarios* son compuestos que contienen hidrógeno y otro elemento, ya sea metálico o no metálico. De acuerdo con su estructura y propiedades, estos hidruros se dividen en tres tipos: 1) iónicos, 2) covalentes y 3) intersticiales.

Hidruros iónicos

Los *hidruros iónicos* se forman cuando el hidrógeno molecular se combina directamente con cualquier metal alcalino o alguno de los metales alcalinotérreos, Ca, Sr o Ba:

$$2\mathrm{Li}(s) + \mathrm{H_2}(g) \longrightarrow 2\mathrm{LiH}(s)$$
$$\mathrm{Ca}(s) + \mathrm{H_2}(g) \longrightarrow \mathrm{CaH_2}(s)$$

Todos los hidruros iónicos son sólidos que tienen los altos puntos de fusión característicos de los compuestos iónicos. En estos compuestos el anión es el ion hidruro H^-, que es una base de Brønsted muy fuerte. Acepta con facilidad un protón de un donador de protones como el agua:

$$\mathrm{H^-}(ac) + \mathrm{H_2O}(l) \longrightarrow \mathrm{OH^-}(ac) + \mathrm{H_2}(g)$$

Debido a su alta reactividad con el agua, los hidruros iónicos se utilizan con frecuencia para eliminar residuos de agua de los disolventes orgánicos.

Hidruros covalentes

Éste es un ejemplo de la relación diagonal entre el Be y el Al (vea la página 344).

En los *hidruros covalentes*, el átomo de hidrógeno está unido de manera covalente a otro elemento. Hay dos tipos de hidruros covalentes: los que contienen unidades moleculares discretas, como CH_4 y NH_3, y los que tienen estructuras poliméricas complejas, como $(BeH_2)_x$ y $(AlH_3)_x$, donde x es un número muy grande.

En la figura 21.3 se muestran los hidruros binarios iónicos y covalentes de los elementos representativos. Las propiedades físicas y químicas de estos compuestos cambian de iónicas a covalentes a lo largo de un periodo. Considere, por ejemplo, los hidruros de los elementos del segundo periodo: LiH, BeH_2, B_2H_6, CH_4, NH_3, H_2O y HF. El LiH es un compuesto iónico con un alto punto de fusión (680°C). La estructura del BeH_2 (en estado sólido) es polimérica; es un compuesto covalente. Las moléculas de B_2H_6 y CH_4 son no polares. En contraste, las moléculas de NH_3, H_2O y HF son moléculas polares en las que el átomo de hidrógeno constituye el extremo *positivo* del enlace polar. De este grupo de hidruros (NH_3, H_2O y HF), sólo el HF es ácido en agua.

A medida que se desciende en cualquier grupo de la figura 21.3, los compuestos cambian de covalentes a iónicos. Por ejemplo, en el grupo 2A, el BeH_2 y MgH_2 son covalentes, pero CaH_2, SrH_2 y BaH_2 son iónicos.

Hidruros intersticiales

Con frecuencia a los compuestos intersticiales se les denomina compuestos no estequiométricos. Observe que no obedecen a la ley de las proporciones definidas (vea la sección 2.1).

El hidrógeno molecular forma un gran número de hidruros con los metales de transición. En algunos de estos compuestos, la relación de átomos de hidrógeno y de átomos metálicos *no* es constante. Este tipo de compuestos se denomina *hidruros intersticiales*. Por ejemplo, la fórmula del hidruro de titanio puede variar de $TiH_{1.8}$ a TiH_2, según las condiciones.

Muchos de los hidruros intersticiales tienen propiedades metálicas como la conductividad eléctrica. Sin embargo, se sabe que el hidrógeno está unido al metal en estos compuestos, a pesar de que a menudo la naturaleza exacta del enlace no es clara.

Figura 21.3 Hidruros binarios de los elementos representativos. En los casos en que el hidrógeno forma más de un compuesto con el mismo elemento, sólo se muestra la fórmula del hidruro más simple. Las propiedades de muchos de los hidruros de metales de transición no están bien definidas.

El hidrógeno molecular reacciona con el paladio (Pd) de una manera única. El hidrógeno gaseoso se adsorbe rápidamente en la superficie del paladio metálico, donde se disocia en hidrógeno atómico. Entonces los átomos de H "se disuelven" en el metal. Por calentamiento y bajo presión del H_2 gaseoso en uno de los extremos del metal, estos átomos se difunden a través de él y se combinan de nuevo para formar hidrógeno molecular, el cual emerge como gas por el otro extremo. Debido a que ningún otro gas se comporta de esta manera con el paladio, se utiliza este proceso, en pequeña escala, para separar el hidrógeno gaseoso de otros gases.

Isótopos del hidrógeno

El hidrógeno tiene tres isótopos: ^1_1H (hidrógeno), ^2_1H (deuterio, símbolo D) y ^3_1H (tritio, símbolo T). Las abundancias naturales de los isótopos estables del hidrógeno son: hidrógeno, 99.985% y deuterio, 0.015%. El tritio es un isótopo radiactivo con una vida media aproximada de 12.5 años.

El isótopo ^1_1H también se conoce como protio. El hidrógeno es el único elemento cuyos isótopos han sido bautizados con diferentes nombres.

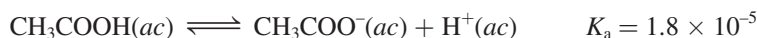
En la tabla 21.1 se comparan algunas de las propiedades comunes del H_2O con las del D_2O. El óxido de deuterio o agua pesada, como se denomina comúnmente, se utiliza en algunos reactores nucleares como refrigerante y moderador de reacciones nucleares (vea el capítulo 23). El D_2O se puede separar del H_2O por destilación fraccionada porque el H_2O hierve

TABLA 21.1 Propiedades del H_2O y del D_2O

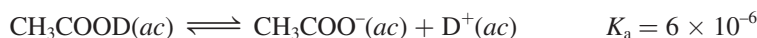
Propiedad	H_2O	D_2O
Masa molar (g/mol)	18.02	20.03
Punto de fusión (°C)	0	3.8
Punto de ebullición (°C)	100	101.4
Densidad a 4°C (g/cm^3)	1.000	1.108

a menor temperatura, como se observa en la tabla 21.1. Otra técnica para su separación es la electrólisis del agua. Debido a que el H_2 gaseoso se forma casi ocho veces más rápido que el D_2 durante la electrólisis, el agua que permanece en la celda electrolítica se enriquece de manera progresiva con D_2O. Es interesante señalar que el mar Muerto, el cual durante miles de años ha atrapado agua que no tiene otra salida que la evaporación, tiene una relación $[D_2O]/[H_2O]$ mayor que el agua de cualquier otro lugar.

A pesar de que el D_2O se parece químicamente al H_2O en muchos aspectos, es una sustancia tóxica, debido a que el deuterio es más pesado que el hidrógeno, así que sus compuestos a menudo reaccionan más lentamente que los del isótopo más ligero. Beber con regularidad D_2O en lugar de H_2O podría ser fatal por la menor velocidad de transferencia de D^+ comparada con la de H^+ en las reacciones ácido-base implicadas en la catálisis enzimática. Este *efecto cinético isotópico* también se manifiesta en las constantes de ionización de los ácidos. Por ejemplo, la constante de ionización del ácido acético

$$CH_3COOH(ac) \rightleftharpoons CH_3COO^-(ac) + H^+(ac) \qquad K_a = 1.8 \times 10^{-5}$$

es aproximadamente tres veces mayor que la del ácido acético deuterado:

$$CH_3COOD(ac) \rightleftharpoons CH_3COO^-(ac) + D^+(ac) \qquad K_a = 6 \times 10^{-6}$$

Hidrogenación

Catalizador de platino en alúmina (Al_2O_3) que se utiliza en la hidrogenación.

La ***hidrogenación*** es la *adición de hidrógeno a compuestos que contienen enlaces múltiples, en especial enlaces* C═C *y* C≡C. Una reacción de hidrogenación sencilla es la conversión de etileno en etano:

Esta reacción es muy lenta en condiciones normales pero es posible acelerarla en forma considerable con la presencia de un catalizador como níquel o platino. Como en el proceso Haber para la síntesis de amoniaco (vea la sección 13.6), la función principal del catalizador es debilitar el enlace H—H y facilitar la reacción.

La hidrogenación es un proceso muy importante en la industria de los alimentos. Los aceites vegetales tienen un gran valor nutritivo, pero algunos se deben hidrogenar antes de utilizarse, debido a su mal sabor y a sus estructuras moleculares inapropiadas (es decir, tienen demasiados enlaces C═C). Por exposición al aire, estas moléculas *poliinsaturadas* (es decir, moléculas con muchos enlaces C═C) se oxidan formando productos con sabores desagradables (cuando un aceite se oxida, se dice que está rancio). Durante el proceso de la hidrogenación se agrega al aceite una pequeña cantidad de níquel (alrededor de 0.1% en masa) y la mezcla se somete a hidrógeno gaseoso, a temperatura y presión altas. Después, el níquel se elimina por filtración. La hidrogenación disminuye el número de enlaces dobles en la molécula pero no los elimina por completo. Si se eliminaran todos los enlaces dobles, el aceite se volvería duro y quebradizo. En condiciones controladas es posible preparar aceites y margarinas adecuados para cocinar por medio de la hidrogenación de aceites vegetales extraídos de la semilla de algodón, maíz y soya.

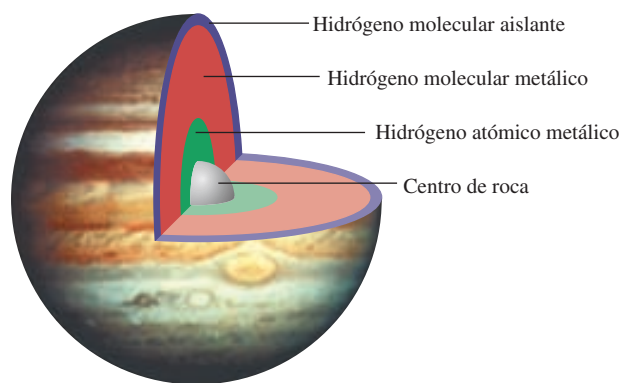
La economía del hidrógeno

Las reservas mundiales de combustibles fósiles se están agotando a velocidades alarmantes. Al encarar este dilema, en la actualidad, los científicos realizan grandes esfuerzos para desa-

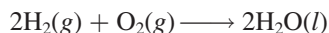
QUÍMICA *en acción*

Hidrógeno metálico

Durante mucho tiempo los científicos han estado interesados en cómo se comportan ciertas sustancias no metálicas, como el hidrógeno, en condiciones de presión extremadamente alta. Se había predicho que si se comprimían los átomos o moléculas, sus electrones de enlace podían deslocalizarse, produciendo un estado metálico. En 1996, físicos del Lawrence Livermore Laboratory utilizaron una pistola de 60 pies de longitud para generar una compresión por impacto en una delgada capa (0.5 mm) de hidrógeno líquido. Durante un instante, a presiones entre 0.9 y 1.4 millones de atm, pudieron medir la conductividad eléctrica de la muestra de hidrógeno y encontraron que era comparable con la del cesio metálico a 2000 K. (La temperatura de la muestra de hidrógeno se elevó como resultado de la compresión, pero conservó su forma molecular.) A medida que la presión descendía rápidamente, el estado metálico del hidrógeno desaparecía.

El experimento de Livermore sugirió que si fuera posible mantener el hidrógeno metálico en un estado estable, éste podría actuar como un superconductor a temperatura ambiente. El hecho de que el hidrógeno se vuelva metálico a presiones más bajas que las que previamente se había pensado, ha proporcionado a la ciencia planetaria nuevas perspectivas. Durante años, el fuerte campo magnético de Júpiter, 20 veces mayor que el de la Tierra, había intrigado a los científicos. El campo magnético de un planeta es resultado del movimiento de convección del fluido eléctricamente conductor en su interior. (Por ejemplo, el campo magnético de la Tierra es producto del movimiento activado por calor del hierro líquido que se encuentra en su núcleo o centro.) Júpiter está compuesto por una capa externa de hidrógeno molecular no metálico que continuamente transforma el hidrógeno que hay en el centro, en hidrógeno metálico fluido. Ahora se cree que esta capa metálica está mucho más cerca de la superficie (debido a que la presión necesaria para convertir el hidrógeno molecular en hidrógeno metálico no es tan alta como anteriormente se pensó), lo cual explicaría el campo magnético extremadamente fuerte de Júpiter.

Composición interna de Júpiter.

rrollar un método de obtención de hidrógeno gaseoso como una fuente alternativa de energía. El hidrógeno gaseoso podría reemplazar la gasolina de los automóviles (por supuesto, después de una enorme modificación del motor) o se podría utilizar con oxígeno gaseoso en celdas de combustible para producir electricidad (vea la página 860). Una de las principales ventajas del uso de hidrógeno gaseoso en estas formas, sería que las reacciones no producirían contaminantes; así, el producto final en un motor que funciona con hidrógeno o en una celda de combustible es agua, igual que en la combustión del hidrógeno gaseoso en el aire:

$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l)$$

Por supuesto, el éxito de la economía del hidrógeno dependería de qué tan barata resultara la producción de hidrógeno gaseoso y de las dificultades de su almacenamiento.

A pesar de que la electrólisis del agua consume demasiada energía para aplicarla en gran escala, si los científicos pudieran desarrollar un método más sencillo para "romper" las moléculas de agua, se podrían obtener grandes cantidades de energía a partir del agua de mar. Un intento, que está en las primeras etapas de desarrollo, utiliza la energía solar. Según este esquema, un catalizador (una molécula compleja que contiene uno o más átomos de metales de transición, como el rutenio) absorbe un fotón de la radiación solar y queda excitado energéticamente. En este estado, el catalizador es capaz de reducir el agua hasta convertirla en hidrógeno molecular.

El volumen total del agua del océano es aproximadamente de 1×10^{21} L. Como consecuencia, el océano contiene un abastecimiento de hidrógeno casi inextinguible.

Algunos hidruros intersticiales que se estudiaron antes son adecuados como compuestos para almacenar hidrógeno. Las reacciones para formar estos hidruros por lo general son reversibles, de modo que el hidrógeno gaseoso se obtiene simplemente reduciendo su presión sobre el metal. Las ventajas de utilizar los hidruros intersticiales son las siguientes: 1) muchos metales tienen una gran capacidad para retener hidrógeno gaseoso; en algunas ocasiones retienen un número de átomos de hidrógeno hasta del triple del número de átomos del metal, y 2) debido a que estos hidruros son sólidos, se pueden almacenar y transportar con mayor facilidad que los gases o los líquidos.

La sección "Química en acción" de la página 919 describe lo que le ocurre al hidrógeno sometido a presión.

21.3 Carbono

El ciclo del carbono se analiza en la página 781.

Aunque sólo constituye 0.09% en masa de la corteza terrestre, el carbono es un elemento esencial para la materia viva. Se encuentra libre en forma de diamante y grafito (figura 8.17); también es un componente del gas natural, del petróleo y del carbón. (El carbón es un sólido de origen natural, café oscuro o negro, que se utiliza como combustible; se forma a partir de las plantas fósiles y está constituido por carbono amorfo y diversos compuestos orgánicos e inorgánicos.) En la atmósfera, el carbono se combina con el oxígeno para formar dióxido de carbono; también existe como carbonato en la piedra caliza y en la tiza.

En la figura 11.28 se muestran las estructuras del diamante y del grafito.

El diamante y el grafito son alótropos del carbono. En la figura 21.4 se presenta el diagrama de fases del carbono. A pesar de que el grafito es la forma estable del carbono a 1 atm y 25°C, los propietarios de joyas con diamantes no tienen por qué alarmarse, ya que la velocidad del proceso espontáneo

$$\text{C(diamante)} \longrightarrow \text{C(grafito)} \qquad \Delta G^\circ = -2.87\ \text{kJ/mol}$$

es muy pequeña. Por tanto, podrían transcurrir millones de años antes de que el diamante se convirtiera en grafito.

El diamante sintético se prepara a partir de grafito, al aplicar presión y temperatura muy altas. En la figura 21.5 se observa un diamante sintético y el grafito, la materia prima. Por lo general los diamantes sintéticos carecen de las propiedades ópticas de los diamantes naturales. Sin embargo, son muy útiles como abrasivos y para cortar el concreto y otras sustancias duras, incluso los metales y las aleaciones. Los usos del grafito se describen en la página 484.

El carbono tiene la capacidad única de formar largas cadenas (algunas constituidas hasta por más de 50 átomos de C) y anillos estables con cinco o seis miembros. Este fenómeno se denomina ***concatenación***, *la unión de átomos iguales*. La versatilidad del carbono es responsable de los millones de compuestos orgánicos (formados con carbono, hidrógeno y otros elementos como oxígeno, nitrógeno y los halógenos) que se encuentran en la Tierra. La química de los compuestos orgánicos se estudia en el capítulo 24.

Figura 21.4 Diagrama de fases del carbono. Observe que en condiciones atmosféricas, el grafito es la forma estable del carbono.

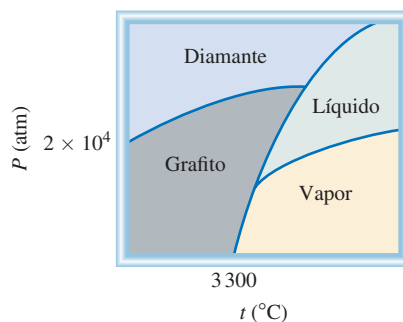
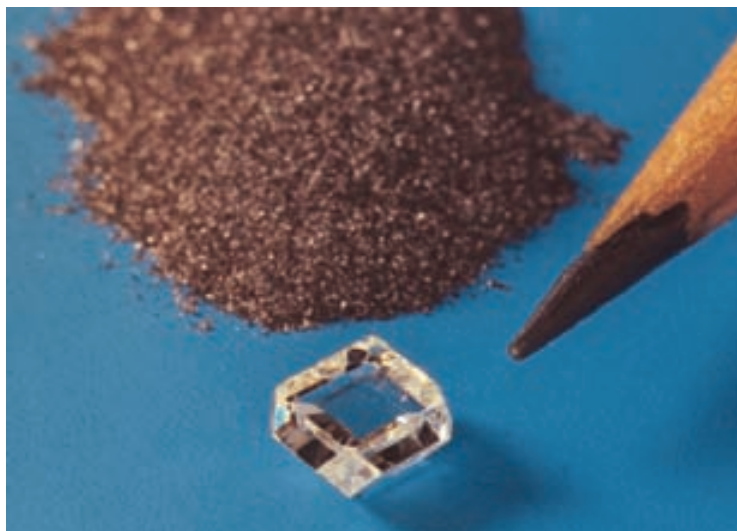
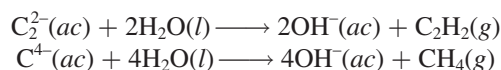
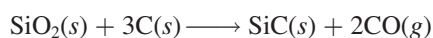



Figura 21.5 Diamante sintético y su materia prima: el grafito.

Carburos y cianuros

El *carbono se combina con metales para formar compuestos iónicos denominados carburos*, como CaC_2 y Be_2C, en los cuales el carbono está en forma de iones C_2^{2-} o C^{4-}. Estos iones son bases fuertes de Brønsted y reaccionan con el agua como sigue:

$$C_2^{2-}(ac) + 2H_2O(l) \longrightarrow 2OH^-(ac) + C_2H_2(g)$$
$$C^{4-}(ac) + 4H_2O(l) \longrightarrow 4OH^-(ac) + CH_4(g)$$

El carbono también forma un compuesto covalente con el silicio. El carburo de silicio, SiC, recibe el nombre de *carborundo* y se prepara como sigue:

$$SiO_2(s) + 3C(s) \longrightarrow SiC(s) + 2CO(g)$$

El carborundo también se forma por el calentamiento del silicio con carbono a 1 500°C. El carborundo es casi tan duro como el diamante y tiene la estructura de éste; cada átomo de carbono está unido, en forma tetraédrica, con cuatro átomos de Si, y viceversa. Se utiliza principalmente para cortar, moler o pulir metales y vidrios.

Otra clase importante de compuestos del carbono son los ***cianuros***, *que contienen el grupo aniónico* $:C\equiv N:^-$. Los iones cianuro son muy tóxicos porque se unen de manera casi irreversible al ion Fe(III) de la citocromo oxidasa, una enzima clave en los procesos metabólicos. El cianuro de hidrógeno, que tiene el aroma de las almendras amargas, es todavía más peligroso como consecuencia de su volatilidad (p.e. 26°C). Unas cuantas décimas de 1% en volumen de HCN en el aire pueden causar la muerte en unos cuantos minutos. El cianuro de hidrógeno se prepara al mezclar cianuro de sodio o cianuro de potasio con ácido:

El HCN es el gas que se utiliza en las cámaras de ejecución.

$$NaCN(s) + HCl(ac) \longrightarrow NaCl(ac) + HCN(ac)$$

Como el HCN (llamado ácido cianhídrico, cuando está en disolución acuosa) es un ácido muy débil ($K_a = 4.9 \times 10^{-10}$), la mayor parte del HCN que se produce en esta reacción está en forma no ionizada y se desprende de la disolución como cianuro de hidrógeno gaseoso. Por esta razón nunca se deben mezclar ácidos con los cianuros metálicos sin la ventilación apropiada en el laboratorio.

Figura 21.6 Pozo de cianuro para extraer el oro de la mena metálica.

Los iones cianuro se utilizan para extraer el oro y la plata. Aunque por lo general estos metales se presentan en estado libre en la naturaleza, se encuentran en cantidades relativamente pequeñas en las menas de otros metales, de las que es más difícil extraerlos. En un proceso común, la mena pulverizada se trata con una disolución acuosa de un cianuro en presencia de aire para disolver el oro mediante la formación de un ion complejo soluble $[Au(CN)_2]^-$:

$$4Au(s) + 8CN^-(ac) + O_2(g) + 2H_2O(l) \longrightarrow 4[Au(CN)_2]^-(ac) + 4OH^-(ac)$$

El ion complejo $[Au(CN)_2]^-$ (acompañado por algún catión, como el Na^+) se separa de los materiales insolubles por filtración y se trata con un metal electropositivo, como el zinc, para recuperar el oro:

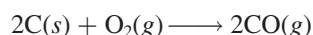
$$Zn(s) + 2[Au(CN)_2]^-(ac) \longrightarrow [Zn(CN)_4]^{2-}(ac) + 2Au(s)$$

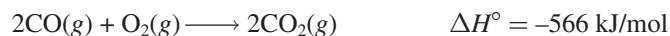
En la figura 21.6 se muestra una vista aérea de un "pozo de cianuro", que se utiliza para la extracción de oro.

Óxidos de carbono

Entre los diversos óxidos de carbono, los más importantes son el monóxido de carbono, CO, y el dióxido de carbono, CO_2. El monóxido de carbono es un gas incoloro e inodoro que se forma por la combustión incompleta del carbono o de compuestos que contienen carbono:

$$2C(s) + O_2(g) \longrightarrow 2CO(g)$$

La función del CO como contaminante del aire doméstico se analizó en la página 793.

El monóxido de carbono se utiliza en procesos metalúrgicos para la extracción de níquel (vea la página 892), en síntesis orgánicas y, con el hidrógeno, en la producción de hidrocarburos combustibles. En la industria se prepara pasando vapor de agua sobre coque caliente. El monóxido de carbono se quema con rapidez en presencia de oxígeno para formar dióxido de carbono:

$$2CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -566 \text{ kJ/mol}$$

El monóxido de carbono no es un óxido ácido (en este aspecto es diferente del dióxido de carbono) y sólo es ligeramente soluble en agua.

El dióxido de carbono es el principal gas de invernadero (vea la página 781).

El dióxido de carbono es un gas incoloro e inodoro. A diferencia del monóxido de carbono, el CO_2 no es tóxico. Es un óxido ácido (vea la página 695). El dióxido de carbono se utiliza en bebidas gaseosas, en extintores de incendios y en la fabricación del polvo para hornear, $NaHCO_3$, y sosa comercial, Na_2CO_3. El dióxido de carbono sólido, conocido como *hielo seco*, se utiliza como refrigerante (figura 11.42).

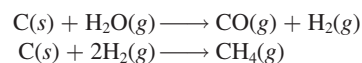
QUÍMICA *en acción*

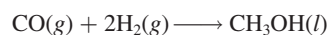
Gas sintético a partir del carbón

La sola existencia de nuestra sociedad tecnológica depende de un suministro abundante de energía. Aunque Estados Unidos cuenta con sólo 5% de la población mundial, ¡ahí se consume casi 20% de la energía de todo el planeta! En el presente, las dos fuentes principales de energía son la fisión nuclear y la proveniente de combustibles fósiles (que se analizan en los capítulos 23 y 24, respectivamente). El carbón, el petróleo y el gas natural (en su mayoría metano) se conocen como combustibles fósiles debido a que son el resultado final de la descomposición de las plantas y animales durante decenas o centenas de millones de años. El petróleo y el gas natural son combustibles más limpios y más eficientes que el carbón, por ende son preferidos para muchos propósitos. Sin embargo, el suministro de petróleo y gas natural se está agotando a una velocidad alarmante, por lo que se han puesto en marcha investigaciones para convertir el carbón en una fuente de energía más versátil.

El carbón consta de muchos compuestos de carbono de masa molar alta que también contienen oxígeno, hidrógeno, y pequeñas cantidades de nitrógeno y azufre. El carbón constituye casi 90% de las reservas mundiales de combustible fósil. No obstante, la extracción subterránea de carbón es costosa y supone muchos riesgos, la explotación por franjas (es decir, la extracción en una cantera abierta después de desprender la tierra y las rocas superficiales) es muy dañina para el ambiente. Otro problema, asociado a la combustión del carbón, es la formación de dióxido de azufre (SO_2) a partir de compuestos con contenido de azufre. Este proceso contribuye a la formación de la "lluvia ácida", analizada en la página 786.

Uno de los métodos más prometedores para convertir el carbón en un combustible más eficiente y limpio implica su conversión en una forma gaseosa, denominada *singas* (de "gas sintético"). Este proceso se denomina *gasificación del carbón*. En presencia de vapor de agua y aire muy calientes, el carbón se descompone y reacciona de acuerdo con el siguiente esquema simplificado:

$$C(s) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g)$$
$$C(s) + 2H_2(g) \longrightarrow CH_4(g)$$

El principal componente del singas es el metano. Además, la primera reacción produce monóxido de carbono e hidrógeno gaseosos y otros subproductos útiles. En condiciones adecuadas, el CO y H_2 se combinan para formar metanol:

$$CO(g) + 2H_2(g) \longrightarrow CH_3OH(l)$$

El metanol tiene muchos usos, por ejemplo, como disolvente y materia prima para plásticos. El almacenamiento y transporte del singas son más sencillos que los del carbón. Por si fuera poco, no constituye una fuente importante de contaminación ambiental debido a que el azufre se elimina durante el proceso de gasificación.

Extracción subterránea del carbón.

21.4 Nitrógeno y fósforo

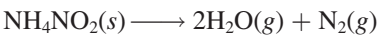
Nitrógeno

El ciclo del nitrógeno se analizó en la página 770.

El nitrógeno molecular hervirá antes que el oxígeno molecular durante la destilación fraccionada del aire líquido.

Aproximadamente 78% en volumen del aire es nitrógeno. Las fuentes minerales más importantes de nitrógeno son el salitre (KNO_3) y el salitre de Chile ($NaNO_3$). El nitrógeno es un elemento esencial para la vida, es un componente de las proteínas y los ácidos nucleicos.

El nitrógeno molecular se obtiene por destilación fraccionada del aire (los puntos de ebullición del nitrógeno líquido y del oxígeno líquido son –196°C y –183°C, respectivamente). En el laboratorio se puede preparar nitrógeno gaseoso muy puro por la descomposición térmica del nitrito de amonio:

$$NH_4NO_2(s) \longrightarrow 2H_2O(g) + N_2(g)$$

La molécula de N_2 contiene un enlace triple y es muy estable respecto de la disociación en las especies atómicas. Sin embargo, el nitrógeno forma un gran número de compuestos con el hidrógeno y el oxígeno, en los cuales su número de oxidación varía de –3 a +5 (tabla 21.2). La mayor parte de los compuestos de nitrógeno son covalentes; sin embargo, cuando el nitrógeno se calienta con ciertos metales, forma nitruros iónicos que contienen el ion N^{3-}:

$$6Li(s) + N_2(g) \longrightarrow 2Li_3N(s)$$

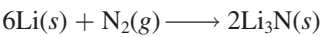



TABLA 21.2 Compuestos comunes del nitrógeno

Número de oxidación	Compuesto	Fórmula	Estructura
–3	Amoniaco	NH_3	H—N̈—H, con H unido al N
–2	Hidracina	N_2H_4	H—N̈—N̈—H, con un H unido a cada N
–1	Hidroxilamina	NH_2OH	H—N̈—Ö—H, con H unido al N
0	Nitrógeno* (dinitrógeno)	N_2	:N≡N:
+1	Óxido nitroso (monóxido de dinitrógeno)	N_2O	:N≡N—Ö:
+2	Óxido nítrico (monóxido de nitrógeno)	NO	:Ṅ=Ö
+3	Ácido nitroso	HNO_2	Ö=N̈—Ö—H
+4	Dióxido de nitrógeno	NO_2	:Ö—Ṅ=Ö
+5	Ácido nítrico	HNO_3	Ö=N—Ö—H, con :Ö: unido al N

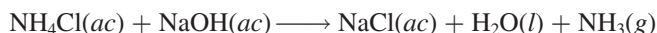
* Se incluye el elemento como referencia.

El ion nitruro es una base fuerte de Brønsted y reacciona con el agua para producir amoniaco y iones oxhidrilo:

$$N^{3-}(ac) + 3H_2O(l) \longrightarrow NH_3(g) + 3OH^-(ac)$$

Amoniaco

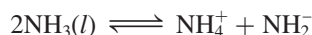
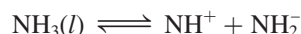
El amoniaco es uno de los compuestos de nitrógeno más conocidos. En la industria se prepara a partir de nitrógeno e hidrógeno por el proceso Haber (vea la sección 13.6 y la página 646). En el laboratorio se prepara tratando cloruro de amonio con hidróxido de sodio:

$$NH_4Cl(ac) + NaOH(ac) \longrightarrow NaCl(ac) + H_2O(l) + NH_3(g)$$

El amoniaco es un gas incoloro (p.e. –33.4°C) con olor irritante. Casi tres cuartas partes del amoniaco producido anualmente en Estados Unidos (unos 18 millones de toneladas en 2005) se utiliza en los fertilizantes.

El amoniaco líquido, lo mismo que el agua, sufre autoionización:

$$2NH_3(l) \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

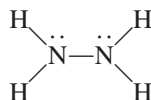
o simplemente

$$NH_3(l) \rightleftharpoons NH^+ + NH_2^-$$

donde el NH_2^- se denomina *ion amida* o *amiduro*. Observe que tanto el H^+ como el NH_2^- están solvatados con las moléculas de NH_3. (Éste es un ejemplo de interacción ion-dipolo.) A –50°C el producto iónico $[H^+][NH_2^-]$ es de casi 1×10^{-33}, mucho menor que 1×10^{-14}, el del agua a 25°C. De cualquier manera, el amoniaco líquido es un buen disolvente para muchos electrólitos, en especial cuando se requiere un medio más básico, o si los solutos reaccionan con el agua. La capacidad del amoniaco líquido para disolver los metales alcalinos se estudia en la sección 20.5.

El ion amida es una base fuerte de Brønsted y no existe en agua.

Hidracina

Otro importante hidruro de nitrógeno es la hidracina:

```
H         H
 \ ..  .. /
  N —— N
 /        \
H          H
```

Cada átomo de N presenta hibridación sp^3. La hidracina es un líquido incoloro que huele como el amoniaco. Hierve a 114°C y se funde a 2°C.

N_2H_4

La hidracina es una base que puede protonarse para formar los iones $N_2H_5^+$ y $N_2H_6^{2+}$. Es un agente reductor: puede reducir el Fe^{3+} a Fe^{2+}, el MnO_4^- hasta Mn^{2+} y el I_2 a I^-. Su reacción con el oxígeno es fuertemente exotérmica:

$$N_2H_4(l) + O_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2H_2O(l) \qquad \Delta H° = -666.6 \text{ kJ/mol}$$

La hidracina y su derivado metilhidracina, $N_2H_3(CH_3)$, junto con el oxidante tetróxido de dinitrógeno (N_2O_4), se utilizan como combustibles para naves espaciales. La hidracina también desempeña un papel importante en la industria de los polímeros y en la manufactura de pesticidas.

Óxidos y oxiácidos de nitrógeno

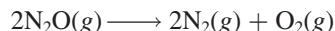
Existen muchos óxidos de nitrógeno, pero los tres más importantes son: el óxido nitroso, óxido nítrico y dióxido de nitrógeno.

Figura 21.7 Producción de NO_2 gaseoso cuando el cobre reacciona con ácido nítrico concentrado.

El óxido nitroso, N_2O, es un gas incoloro, con olor agradable y sabor dulce. Se prepara por calentamiento de nitrato de amonio a 270°C aproximadamente:

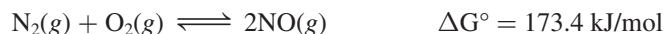
$$NH_4NO_3(s) \longrightarrow N_2O(g) + 2H_2O(g)$$

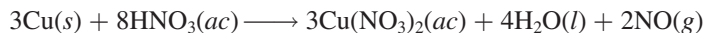
El óxido nitroso se parece al oxígeno molecular en el hecho de que permite la combustión. Esto se debe a que cuando se calienta, se descompone para formar nitrógeno y oxígeno moleculares:

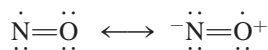
$$2N_2O(g) \longrightarrow 2N_2(g) + O_2(g)$$

Se utiliza principalmente como anestésico dental y en otras cirugías menores. El óxido nitroso también se conoce como "gas hilarante", ya que produce excitación en la persona que lo inhala. Todavía no se ha dado explicación satisfactoria a esta peculiar respuesta fisiológica. El óxido nitroso también se usa como propulsor en latas de crema batida debido a su alta solubilidad en la mezcla.

El óxido nítrico, NO, es un gas incoloro. La reacción del N_2 y el O_2 en la atmósfera

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g) \qquad \Delta G° = 173.4 \text{ kJ/mol}$$

De acuerdo con el principio de Le Châtelier, el calentamiento favorece la reacción endotérmica directa.

es una forma de fijación de nitrógeno (vea la página 771). La constante de equilibrio para la reacción anterior a temperatura ambiente es muy pequeña: K_P es sólo 4.0×10^{-31} a 25°C, por lo que se formará muy poco NO a esa temperatura. Sin embargo, la constante de equilibrio aumenta con rapidez con la temperatura, por ejemplo, en un vehículo con motor de combustión interna en marcha. En la atmósfera se forma una cantidad apreciable de óxido nítrico cuando hay relámpagos. En el laboratorio se puede preparar el gas por reducción de ácido nítrico diluido con cobre:

$$3Cu(s) + 8HNO_3(ac) \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2(ac) + 4H_2O(l) + 2NO(g)$$

La molécula del óxido nítrico es paramagnética, ya que contiene un electrón desapareado. Se representa por las siguientes estructuras resonantes:

$$\dot{\underset{\cdot\cdot}{N}}{=}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}} \longleftrightarrow {}^{-}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{N}}{=}\dot{\underset{\cdot\cdot}{O}}{}^{+}$$

Como se explicó en el capítulo 9, esta molécula no obedece a la regla del octeto. Las propiedades del óxido nítrico se estudiaron en la página 393.

La función del NO_2 en la formación del esmog se analizó en la página 789.

A diferencia del óxido nitroso y del óxido nítrico, el dióxido de nitrógeno es un gas café amarillento sumamente tóxico con un olor sofocante. En el laboratorio, el dióxido de nitrógeno se prepara por la acción de ácido nítrico concentrado sobre cobre (figura 21.7):

$$Cu(s) + 4HNO_3(ac) \longrightarrow Cu(NO_3)_2(ac) + 2H_2O(l) + 2NO_2(g)$$

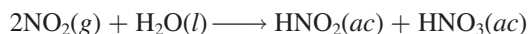
El dióxido de nitrógeno es paramagnético. Tiene una fuerte tendencia a dimerizarse formando el tetróxido de dinitrógeno, que es una molécula diamagnética:

$$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$$

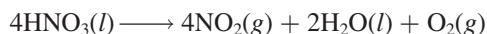
Esta reacción se lleva a cabo tanto en fase gaseosa como en fase líquida.

El dióxido de nitrógeno es un óxido ácido, que reacciona rápidamente con agua fría para formar tanto ácido nitroso, HNO_2, como ácido nítrico:

Ni el N_2O ni el NO reaccionan con el agua.

$$2NO_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow HNO_2(ac) + HNO_3(ac)$$

Ésta es una reacción de dismutación (vea la página 144), en la que el número de oxidación del nitrógeno cambia de +4 (en el NO_2) a +3 (en el HNO_2) y +5 (en el HNO_3). Observe que esta reacción es bastante diferente de la que ocurre entre el CO_2 y el H_2O, en la que sólo se forma un ácido (ácido carbónico).

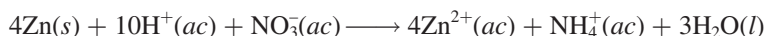
El ácido nítrico es uno de los ácidos inorgánicos más importantes. Es un líquido (p.e. 82.6°C), pero no existe como líquido puro porque se descompone en cierta proporción de manera espontánea como sigue:

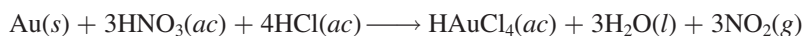
$$4HNO_3(l) \longrightarrow 4NO_2(g) + 2H_2O(l) + O_2(g)$$

En reposo, una disolución concentrada de ácido nítrico se vuelve ligeramente amarilla como resultado de la formación de NO_2.

El método industrial más importante para producir ácido nítrico es el proceso Ostwald, que se estudió en la sección 13.6. El ácido nítrico concentrado que se utiliza en el laboratorio está a 68% en masa de HNO_3 (densidad 1.42 g/cm^3), que corresponde a 15.7 *M*.

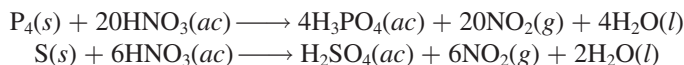
El ácido nítrico es un poderoso agente oxidante. El número de oxidación del N en el HNO_3 es +5. Los productos más comunes de la reducción del ácido nítrico son NO_2 (número de oxidación del N = +4), NO (número de oxidación del N = +2) y NH_4^+ (número de oxidación del N = –3). El ácido nítrico puede oxidar tanto a los metales que están por debajo del hidrógeno como a los que están por encima del mismo en la serie de actividad (vea la figura 4.16). Por ejemplo, el ácido nítrico concentrado oxida el cobre, como se señaló antes.

En presencia de un agente reductor fuerte, como zinc metálico, el ácido nítrico se puede reducir hasta ion amonio:

$$4Zn(s) + 10H^+(ac) + NO_3^-(ac) \longrightarrow 4Zn^{2+}(ac) + NH_4^+(ac) + 3H_2O(l)$$

El ácido nítrico concentrado no oxida el oro. Sin embargo, cuando se mezcla con ácido clorhídrico concentrado en una proporción 1:3 en volumen (una parte de HNO_3 y tres partes de HCl), la disolución resultante, denominada *agua regia*, puede oxidar el oro como sigue:

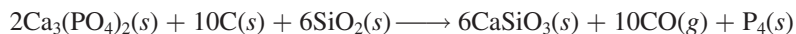
$$Au(s) + 3HNO_3(ac) + 4HCl(ac) \longrightarrow HAuCl_4(ac) + 3H_2O(l) + 3NO_2(g)$$

La oxidación del Au se favorece por la capacidad complejante del ion Cl^- (para formar el ion $AuCl_4^-$).

El ácido nítrico concentrado también es capaz de oxidar varios no metales hasta sus oxiácidos correspondientes:

$$P_4(s) + 20HNO_3(ac) \longrightarrow 4H_3PO_4(ac) + 20NO_2(g) + 4H_2O(l)$$
$$S(s) + 6HNO_3(ac) \longrightarrow H_2SO_4(ac) + 6NO_2(g) + 2H_2O(l)$$

El ácido nítrico se utiliza en la manufactura de fertilizantes, colorantes, fármacos y explosivos. En la sección "Química en acción" de la página 931 se describe un fertilizante que contiene nitrógeno y que es altamente explosivo.

Fósforo

Igual que el nitrógeno, el fósforo es un miembro de la familia del grupo 5A; en algunos aspectos, la química del fósforo se parece a la del nitrógeno. Por lo común, el fósforo se encuentra en la naturaleza como *rocas fosfóricas*, compuestas fundamentalmente por fosfato de calcio, $Ca_3(PO_4)_2$, y fluoroapatita, $Ca_5(PO_4)_3F$ (figura 21.8). El fósforo libre se obtiene por calentamiento de fosfato de calcio con coque y arena silícea:

$$2Ca_3(PO_4)_2(s) + 10C(s) + 6SiO_2(s) \longrightarrow 6CaSiO_3(s) + 10CO(g) + P_4(s)$$

Hay varias formas alotrópicas del fósforo, pero sólo el fósforo blanco y el fósforo rojo (figura 8.18) tienen importancia. El fósforo blanco está constituido por moléculas tetraédricas P_4 discretas (figura 21.9). El fósforo blanco es un sólido (p.f. 44.2°C) insoluble en agua, pero bastante soluble en disulfuro de carbono (CS_2) y en disolventes orgánicos como cloroformo ($CHCl_3$). El fósforo blanco es una sustancia muy tóxica. Estalla en flamas de manera espontánea cuando se expone al aire, por lo que se utiliza en bombas incendiarias y granadas:

$$P_4(s) + 5O_2(g) \longrightarrow P_4O_{10}(s)$$

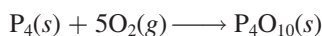



Figura 21.8 Mina de fosfatos.

La alta reactividad del fósforo blanco se atribuye a la tensión estructural: en la molécula tetraédrica P_4, los enlaces P—P están comprimidos. En alguna época, el fósforo blanco se utilizó en la fabricación de fósforos, pero debido a su alta toxicidad se sustituyó por el trisulfuro de tetrafósforo, P_4S_3.

Cuando se calienta en ausencia de aire, el fósforo blanco poco a poco se convierte en fósforo rojo, a 300°C aproximadamente:

$$nP_4(\text{fósforo blanco}) \longrightarrow (P_4)_n(\text{fósforo rojo})$$

El fósforo rojo tiene una estructura polimérica (vea la figura 21.9) y es más estable y menos volátil que el fósforo blanco.

Hidruro de fósforo

El hidruro de fósforo más importante es la fosfina, PH_3, un gas incoloro, muy venenoso que se forma por calentamiento de fósforo blanco en disolución concentrada de hidróxido de sodio:

$$P_4(s) + 3NaOH(ac) + 3H_2O(l) \longrightarrow 3NaH_2PO_2(ac) + PH_3(g)$$

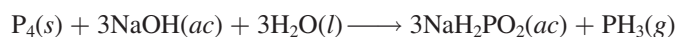
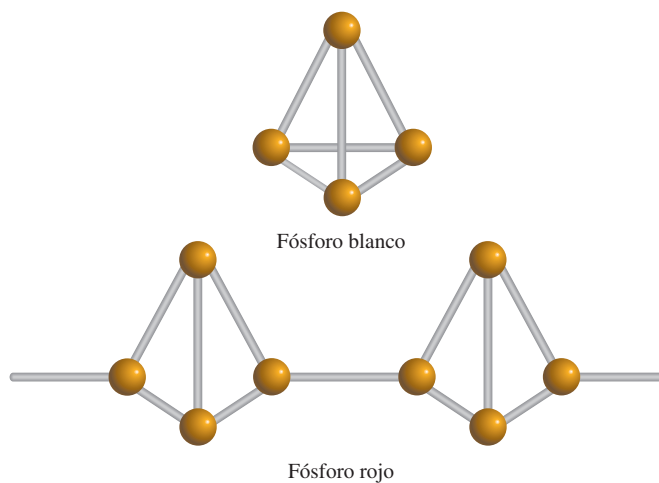
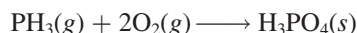
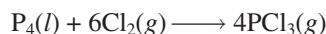



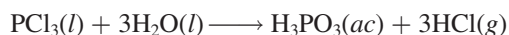
Figura 21.9 Estructuras del fósforo blanco y rojo. Se cree que el fósforo rojo tiene una estructura en cadena, como se muestra en la ilustración.

La fosfina es moderadamente soluble en agua y más soluble en disulfuro de carbono y en disolventes orgánicos. Sus disoluciones acuosas son neutras, a diferencia de las disoluciones acuosas de amoniaco. La fosfina se disuelve en amoniaco líquido para formar $NH_4^+PH_2^-$. La fosfina es un agente reductor fuerte; reduce muchas sales metálicas hasta el metal correspondiente. El gas arde en el aire:

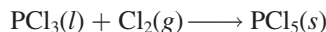
$$PH_3(g) + 2O_2(g) \longrightarrow H_3PO_4(s)$$

Halogenuros de fósforo

El fósforo forma compuestos binarios con los halógenos: los trihalogenuros, PX_3, y los pentahalogenuros, PX_5, donde X denota un átomo de halógeno. En contraste, el nitrógeno sólo puede formar trihalogenuros (NX_3). A diferencia del nitrógeno, el fósforo tiene una subcapa 3*d* que puede utilizar para la expansión de la capa de valencia. Es posible explicar los enlaces en el PCl_5 suponiendo que se produce una hibridación sp^3d con los orbitales 3*s*, 3*p* y 3*d* del fósforo (vea el ejemplo 10.4). Los cinco orbitales híbridos sp^3d también explican la geometría de bipirámide trigonal de la molécula de PCl_5 (vea la tabla 10.4).

El tricloruro de fósforo se prepara por calentamiento de fósforo blanco con cloro:

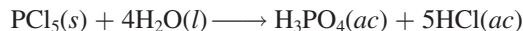
$$P_4(l) + 6Cl_2(g) \longrightarrow 4PCl_3(g)$$

El PCl_3 es un líquido incoloro (p.e. 76°C) que se hidroliza de acuerdo con la ecuación:

$$PCl_3(l) + 3H_2O(l) \longrightarrow H_3PO_3(ac) + 3HCl(g)$$

En presencia de un exceso de cloro gaseoso, el PCl_3 se convierte en pentacloruro de fósforo, que es un sólido amarillo pálido:

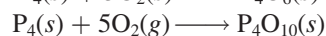
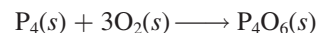
$$PCl_3(l) + Cl_2(g) \longrightarrow PCl_5(s)$$

Los estudios con rayos X han demostrado que el pentacloruro de fósforo sólido existe como $[PCl_4^+][PCl_6^-]$, en el cual el ion PCl_4^+ tiene geometría tetraédrica y el ion PCl_6^- tiene una geometría octaédrica. En la fase gaseosa, el PCl_5 (que tiene la geometría de bipirámide trigonal) está en equilibrio con PCl_3 y Cl_2:

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

El pentacloruro de fósforo reacciona con el agua como sigue:

$$PCl_5(s) + 4H_2O(l) \longrightarrow H_3PO_4(ac) + 5HCl(ac)$$

Óxidos y oxiácidos de fósforo

Los dos óxidos importantes de fósforo son hexaóxido de tetrafósforo, P_4O_6, y decaóxido de tetrafósforo, P_4O_{10} (figura 21.10). Los óxidos se obtienen quemando el fósforo blanco en una cantidad limitada y en exceso de oxígeno gaseoso, respectivamente:

$$P_4(s) + 3O_2(s) \longrightarrow P_4O_6(s)$$
$$P_4(s) + 5O_2(g) \longrightarrow P_4O_{10}(s)$$

Ambos óxidos son ácidos, es decir, se convierten en ácidos en el agua. El compuesto P_4O_{10} es un polvo blanco que flocula (p.f. 420°C) y tiene una gran afinidad por el agua:

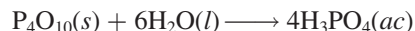
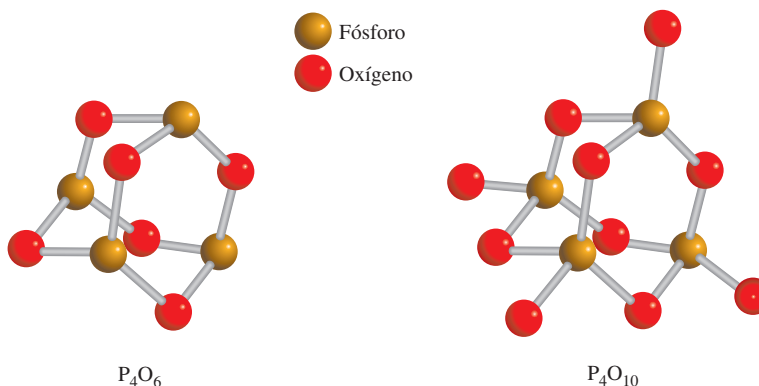
$$P_4O_{10}(s) + 6H_2O(l) \longrightarrow 4H_3PO_4(ac)$$

Por esta razón, suele emplearse para secar gases y para eliminar agua de los disolventes.

Figura 21.10 Estructuras de P_4O_6 y de P_4O_{10}. Observe la distribución tetraédrica de los átomos de P en el P_4O_{10}.

El ácido fosfórico es el más importante oxiácido de fósforo.

Hay muchos oxiácidos que contienen fósforo. Algunos ejemplos son el ácido fosforoso, H_3PO_3; el ácido fosfórico, H_3PO_4; el ácido hipofosforoso, H_3PO_2, y el ácido trifosfórico, $H_5P_3O_{10}$ (figura 21.11). El ácido fosfórico, también llamado ácido ortofosfórico, es un ácido triprótico débil (vea la página 685). En la industria se prepara por la reacción de fosfato de calcio con ácido sulfúrico:

$$Ca_3(PO_4)_2(s) + 3H_2SO_4(ac) \longrightarrow 2H_3PO_4(ac) + 3CaSO_4(s)$$

El ácido fosfórico puro es un sólido incoloro (p.f. 42.2°C). El ácido fosfórico que se utiliza en el laboratorio, por lo general es una disolución de H_3PO_4 a 82% (en masa). El ácido fosfórico y los fosfatos tienen muchas aplicaciones comerciales en los detergentes, fertilizantes, retardadores de flama, dentífricos y como sistemas amortiguadores en las bebidas carbonatadas.

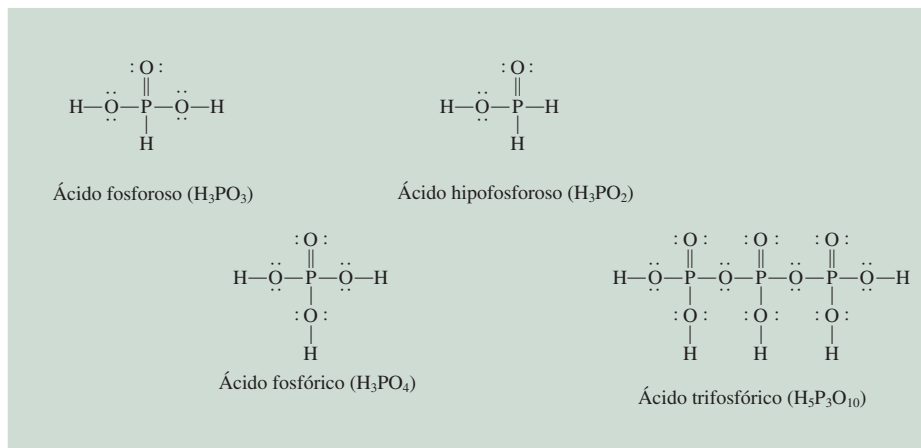
Igual que el nitrógeno, el fósforo es un elemento esencial para la vida. Constituye aproximadamente sólo 1% en masa del cuerpo humano, pero es un porcentaje muy importante. Casi 23% del esqueleto humano es materia mineral. El contenido de fósforo de esta materia mineral, fosfato de calcio $Ca_3(PO_4)_2$, es de 20%. Los dientes son básicamente $Ca_3(PO_4)_2$ y $Ca_5(PO_4)_3OH$. Los fosfatos también son componentes importantes de los materiales genéticos ácido desoxirribonucleico (ADN) y ácido ribonucleico (ARN).

Figura 21.11 Estructuras de algunos oxiácidos comunes de fósforo.

Ácido fosforoso (H_3PO_3)

Ácido hipofosforoso (H_3PO_2)

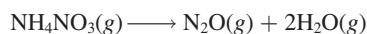
Ácido fosfórico (H_3PO_4)

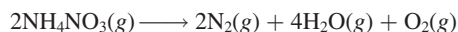
Ácido trifosfórico ($H_5P_3O_{10}$)

QUÍMICA *en acción*

Nitrato de amonio: el fertilizante explosivo

El nitrato de amonio es el fertilizante más importante del mundo (vea la página 108). En el año 2005 ocupó el decimoquinto lugar de los compuestos químicos industriales de mayor producción en Estados Unidos, con ocho millones de toneladas. Por desgracia, también es un potente explosivo. En 1947 se suscitó la explosión de una embarcación cuando era cargada con el fertilizante en Texas. El fertilizante estaba en bolsas de papel y aparentemente explotó después de que los marineros trataron de detener un incendio en el casco del barco al cerrar la escotilla, con lo que se creó la compresión y calor necesarios para detonar el compuesto. Más de 600 personas murieron como resultado del accidente. Otros desastres más recientes en los que se incluye al nitrato de amonio tuvieron lugar en el World Trade Center de la ciudad de Nueva York en 1993 y en el Alfred P. Murrah Federal Building en la ciudad de Oklahoma en 1995.

El nitrato de amonio es un oxidante poderoso y es estable a temperatura ambiente. A 250°C, comienza a descomponerse de la manera siguiente:

$$NH_4NO_3(g) \longrightarrow N_2O(g) + 2H_2O(g)$$

A 300°C se forman diferentes productos gaseosos y más calor:

$$2NH_4NO_3(g) \longrightarrow 2N_2(g) + 4H_2O(g) + O_2(g)$$

Aproximadamente se generan 1.46 kJ de calor por gramo de nitrato de amonio descompuesto. Cuando éste se combina con un material combustible, como el combustóleo o aceite de petróleo combustible, la energía liberada se triplica. El nitrato de amonio también se puede mezclar con carbón vegetal, harina, azúcar, azufre, colofonia y parafina para formar un explosivo. El calor intenso de la explosión provoca que los gases se expandan con rapidez generando ondas de choque que destruyen la mayor parte de los objetos a su paso.

La legislación federal regula la venta de nitrato de amonio de grado explosivo, el cual se utiliza para 95% de todas las explosiones comerciales en la construcción de caminos y la explotación minera. Sin embargo, la amplia disponibilidad de grandes cantidades de nitrato de amonio y otras sustancias que mejoran su potencia explosiva hacen que cualquiera con tal intención pueda construir una bomba. Se estima que la bomba que destruyó el edificio federal en la ciudad de Oklahoma contenía 4 000 libras de nitrato de amonio y combustóleo, cuya explosión fue provocada por otro pequeño dispositivo.

¿Cómo se puede evitar que los terroristas utilicen el nitrato de amonio? El método más lógico es reducir la sensibilidad o neutralizar la capacidad del compuesto para actuar como explosivo, pero hasta la fecha no se ha encontrado una forma satisfactoria de hacerlo, sin disminuir su valor como fertilizante. Un método más pasivo consiste en agregar al fertilizante un *marcador químico*, el cual permitiría rastrear la fuente de un explosivo de nitrato de amonio y así posibilitar la aplicación de la ley. Si bien varios países europeos ahora prohíben la venta de nitrato de amonio sin marcadores químicos, el Congreso estadounidense aún tiene que aprobar una ley para que esto se lleve a cabo.

El edificio Alfred P. Murrah después de la mortal explosión ocasionada por una bomba de nitrato de amonio.

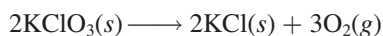
Bolsa con fertilizante de nitrato de amonio, etiquetado como explosivo.

21.5 Oxígeno y azufre

Oxígeno

El ciclo del oxígeno se analizó en la página 771.

El oxígeno es, con mucho, el elemento más abundante en la corteza terrestre, pues constituye casi 46% de su masa. Además, la atmósfera contiene aproximadamente 21% en volumen de oxígeno molecular (23% en masa). Igual que el nitrógeno, el oxígeno existe en estado libre como una molécula diatómica (O_2). El oxígeno gaseoso se obtiene en el laboratorio por el calentamiento de clorato de potasio (vea la figura 5.15):

$$2KClO_3(s) \longrightarrow 2KCl(s) + 3O_2(g)$$

Por lo general, la reacción se cataliza con dióxido de manganeso(IV), MnO_2. El oxígeno gaseoso puro se puede preparar por electrólisis del agua (página 866). En escala industrial, el oxígeno gaseoso se prepara por destilación fraccionada de aire licuado (página 924). El oxígeno gaseoso es incoloro e inodoro.

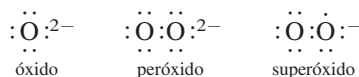
El oxígeno es una unidad fundamental de construcción de todas las biomoléculas, ya que constituye casi una cuarta parte de todos los átomos de la materia viva. El oxígeno molecular es el oxidante esencial en la degradación metabólica de las moléculas de los alimentos. Sin él, un ser humano no podría sobrevivir más que unos cuantos minutos.

Propiedades del oxígeno diatómico

El oxígeno tiene dos alótropos, O_2 y O_3. Cuando se habla de oxígeno molecular, por lo general se trata de O_2. El ozono, O_3, es menos estable que el O_2. La molécula de O_2 es paramagnética porque contiene dos electrones desapareados (vea la sección 10.7).

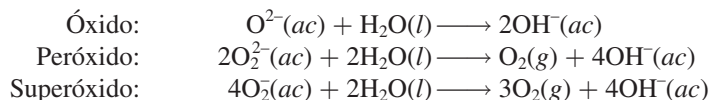
El oxígeno molecular es un agente oxidante fuerte y una de las sustancias más utilizadas en la industria. Se emplea principalmente en la industria del acero (vea la sección 20.2) y en el tratamiento de aguas negras. El oxígeno también se utiliza como agente blanqueador de la pulpa y del papel, en medicina para superar dificultades respiratorias, en los sopletes de oxiacetileno y como agente oxidante en muchas reacciones inorgánicas y orgánicas.

Óxidos, peróxidos y superóxidos

El oxígeno forma tres tipos de óxidos: el óxido normal (o simplemente óxido), que contiene el ion O^{2-}; el peróxido, que contiene el ion O_2^{2-} y el superóxido, que contiene el ion O_2^-.

$$:\ddot{\underset{..}{O}}:^{2-} \qquad :\ddot{\underset{..}{O}}:\ddot{\underset{..}{O}}:^{2-} \qquad :\ddot{\underset{..}{O}}:\dot{\underset{..}{O}}:^{-}$$

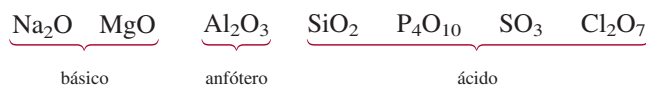
óxido peróxido superóxido

Todos estos iones son bases fuertes de Brønsted y reaccionan con el agua como sigue:

$$\begin{aligned} \text{Óxido:} \quad & O^{2-}(ac) + H_2O(l) \longrightarrow 2OH^-(ac) \\ \text{Peróxido:} \quad & 2O_2^{2-}(ac) + 2H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4OH^-(ac) \\ \text{Superóxido:} \quad & 4O_2^-(ac) + 2H_2O(l) \longrightarrow 3O_2(g) + 4OH^-(ac) \end{aligned}$$

Observe que la reacción del O^{2-} con el agua es una reacción de hidrólisis, pero las que implican los iones O_2^{2-} y O_2^- son procesos redox.

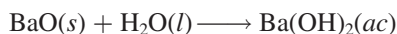
La naturaleza del enlace en los óxidos cambia a lo largo de cualquier periodo de la tabla periódica (vea la figura 15.8). Los óxidos de los elementos del lado izquierdo de la tabla periódica, como los de los metales alcalinos y de los metales alcalinotérreos, en general son sólidos iónicos que tienen altos puntos de fusión. Los óxidos de los metaloides y de los elementos metálicos hacia el centro de la tabla periódica también son sólidos, pero tienen mucho menor carácter iónico. Los óxidos de los no metales son compuestos covalentes que por lo general existen como líquidos o gases a temperatura ambiente. El carácter ácido de los óxidos aumenta de izquierda a derecha. Considere los óxidos de los elementos del tercer periodo (vea la tabla 8.4):

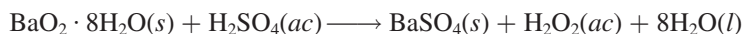
$$\underbrace{Na_2O \quad MgO}_{\text{básico}} \quad \underbrace{Al_2O_3}_{\text{anfótero}} \quad \underbrace{SiO_2 \quad P_4O_{10} \quad SO_3 \quad Cl_2O_7}_{\text{ácido}}$$

Figura 21.12 Estructura de H_2O_2.

El carácter básico de los óxidos aumenta a medida que se desciende en un grupo particular. El MgO no reacciona con agua pero sí con los ácidos de la siguiente manera:

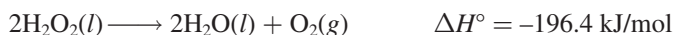
$$MgO(s) + 2H^+(ac) \longrightarrow Mg^{2+}(ac) + H_2O(l)$$

Por otra parte, el BaO, que es mucho más básico, se hidroliza para formar el hidróxido correspondiente:

$$BaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ba(OH)_2(ac)$$

El peróxido más conocido es el peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Es un líquido viscoso incoloro (p.f. –0.9°C), que se prepara en el laboratorio por la reacción de ácido sulfúrico diluido frío con peróxido de bario octahidratado:

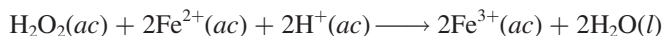
$$BaO_2 \cdot 8H_2O(s) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow BaSO_4(s) + H_2O_2(ac) + 8H_2O(l)$$

La estructura del peróxido de hidrógeno se ilustra en la figura 21.12. Al utilizar el método de RPECV se observa que los enlaces H—O y O—O forman un ángulo en torno a cada átomo de oxígeno, en una configuración semejante a la estructura del agua. La repulsión par libre-par enlazante es mayor en H_2O_2 que en H_2O, de modo que el ángulo HOO es sólo de 97° (en comparación con 104.5° para HOH en el H_2O). El peróxido de hidrógeno es una molécula polar ($\mu = 2.16$ D).

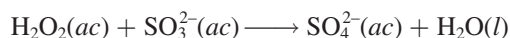
El peróxido de hidrógeno se descompone con facilidad por calentamiento, por exposición a la luz solar o incluso por la presencia de partículas de polvo o de ciertos metales, incluyendo el hierro y el cobre:

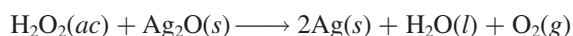
$$2H_2O_2(l) \longrightarrow 2H_2O(l) + O_2(g) \qquad \Delta H° = -196.4 \text{ kJ/mol}$$

Observe que ésta es una reacción de dismutación. El número de oxidación del oxígeno cambia de –1 a –2 y a 0.

El peróxido de hidrógeno es miscible con el agua en todas proporciones, debido a su capacidad para formar enlaces por puente de hidrógeno con el agua. Las disoluciones diluidas de peróxido de hidrógeno (3% en masa) que se consiguen en las farmacias, se utilizan como antisépticos suaves; disoluciones más concentradas de H_2O_2 se emplean como agentes blanqueadores de fibras textiles, pieles y cabello. El alto calor de descomposición del peróxido de hidrógeno le confiere utilidad como componente de los combustibles de las naves espaciales.

El peróxido de hidrógeno es un agente oxidante fuerte; puede oxidar los iones Fe^{2+} hasta iones Fe^{3+} en disoluciones ácidas:

$$H_2O_2(ac) + 2Fe^{2+}(ac) + 2H^+(ac) \longrightarrow 2Fe^{3+}(ac) + 2H_2O(l)$$

También oxida los iones SO_3^{2-} hasta iones SO_4^{2-}:

$$H_2O_2(ac) + SO_3^{2-}(ac) \longrightarrow SO_4^{2-}(ac) + H_2O(l)$$

El peróxido de hidrógeno puede actuar también como agente reductor frente a sustancias que son agentes oxidantes más fuertes que él mismo. Por ejemplo, el peróxido de hidrógeno reduce el óxido de plata hasta plata metálica:

$$H_2O_2(ac) + Ag_2O(s) \longrightarrow 2Ag(s) + H_2O(l) + O_2(g)$$

y el permanganato, MnO_4^-, hasta manganeso(II) en disolución ácida:

$$5H_2O_2(ac) + 2MnO_4^-(ac) + 6H^+(ac) \longrightarrow 2Mn^{2+}(ac) + 5O_2(g) + 8H_2O(l)$$

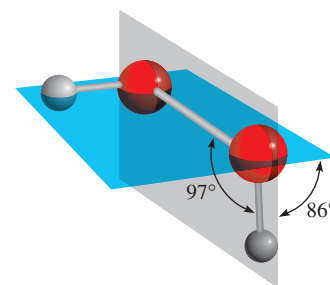
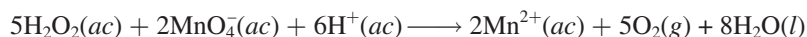
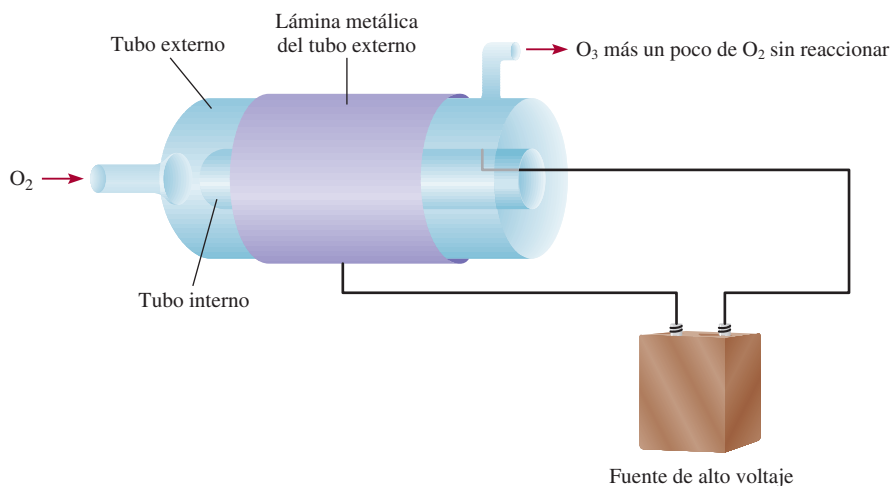



Figura 21.13 Preparación de O_3 a partir de O_2 mediante una descarga eléctrica. La parte exterior del tubo externo y la parte interior del tubo interno están recubiertas con láminas metálicas conectadas a una fuente de alto voltaje. (La lámina metálica en la parte interior del tubo interno no se muestra.) Durante la descarga eléctrica, el O_2 gaseoso atraviesa el tubo. El O_3 gaseoso que se formó, sale desde el tubo superior del lado derecho, junto con un poco de O_2 gaseoso sin reaccionar.

Si deseamos determinar la concentración del peróxido de hidrógeno, se puede llevar a cabo esta reacción como una valoración redox, utilizando una disolución patrón de permanganato.

Se conocen pocos superóxidos, es decir, compuestos que contienen el ion O_2^-. En general, sólo los metales alcalinos más reactivos (K, Rb y Cs) forman superóxidos.

Debe mencionarse el hecho de que tanto el ion peróxido como el ion superóxido son subproductos del metabolismo. Como estos iones son muy reactivos, pueden causar un gran daño en las células vivas. Por fortuna, el cuerpo humano está equipado con las enzimas catalasa, peroxidasa y superóxido dismutasa que convierten estas sustancias tóxicas en agua y oxígeno molecular.

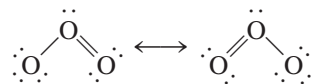
Ozono

Ozono líquido.

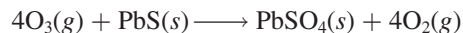
El ozono es un gas bastante tóxico, azul pálido (p.e. –111.3°C). Su olor picante se hace evidente siempre que hay descargas eléctricas significativas (como en un tren subterráneo). El ozono se prepara a partir de oxígeno molecular, ya sea por medios fotoquímicos o al someter el O_2 a una descarga eléctrica (figura 21.13):

$$3O_2(g) \longrightarrow 2O_3(g) \qquad \Delta G° = 326.8 \text{ kJ/mol}$$

Debido a que la energía libre estándar de formación del ozono es una cantidad positiva grande [$\Delta G_f° = (326.8/2)$ kJ/mol o 163.4 kJ/mol], el ozono es menos estable que el oxígeno molecular. La molécula de ozono tiene una estructura angular cuyo ángulo de enlace es de 116.5°:

$$:\ddot{O}-\ddot{O}=\ddot{O}: \longleftrightarrow :\ddot{O}=\ddot{O}-\ddot{O}:$$

El ozono se utiliza principalmente para purificar el agua potable, para desodorizar el aire y los gases de albañal, y para blanquear ceras, aceites y textiles.

El ozono es un agente oxidante muy poderoso, sólo el flúor molecular lo excede en poder oxidante (vea la tabla 19.1). Por ejemplo, el ozono es capaz de oxidar los sulfuros de muchos metales hasta los sulfatos correspondientes:

$$4O_3(g) + PbS(s) \longrightarrow PbSO_4(s) + 4O_2(g)$$

El ozono oxida todos los metales comunes excepto el oro y el platino. De hecho, una prueba conveniente para el ozono se basa en su acción sobre el mercurio. Cuando el mercurio se

expone al ozono, pierde su brillo metálico y se adhiere a los tubos de vidrio (en lugar de fluir libremente a través de ellos). Este comportamiento se atribuye al cambio en la tensión superficial provocado por la formación de óxido de mercurio(II):

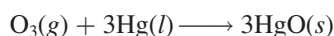
$$O_3(g) + 3Hg(l) \longrightarrow 3HgO(s)$$

El efecto benéfico del ozono en la estratosfera y su acción indeseable en la formación del esmog se analizaron en el capítulo 17.

Figura 21.14 La pirita (FeS_2) se conoce popularmente como "el oro de los tontos" debido a su lustre dorado.

Azufre

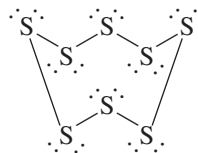
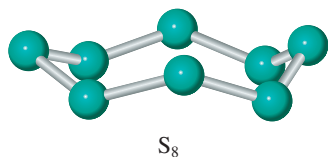
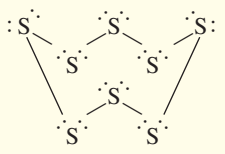
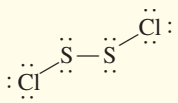
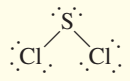
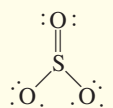
A pesar de que el azufre no es un elemento muy abundante (constituye sólo alrededor de 0.06% en masa de la corteza terrestre), resulta muy accesible porque es común encontrarlo en la naturaleza en forma elemental. Las reservas más grandes de azufre que se conocen se encuentran en depósitos sedimentarios. Además, el azufre se presenta de manera abundante en el yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) y en diversos sulfuros minerales, como la pirita (FeS_2) (figura 21.14). El azufre también está presente en el gas natural, como H_2S, SO_2 y otros compuestos de azufre.

El azufre se extrae de los depósitos subterráneos mediante el *proceso de Frasch*,[1] que se representa en la figura 21.15. En este proceso se bombea agua sobrecalentada (agua líquida calentada a 160°C aproximadamente, sometida a alta presión para evitar la ebullición) por el tubo externo para fundir el azufre. A continuación, se inyecta aire comprimido por el tubo interno. El azufre líquido mezclado con el aire forma una emulsión que es menos densa que el agua y por tanto se eleva a la superficie al ser forzado por el tubo intermedio. El azufre producido de esta manera, que alcanza unos 10 millones de toneladas anuales, tiene una pureza aproximada de 99.5%.

[1] Herman Frasch (1851-1914). Ingeniero químico alemán. Además de inventar el proceso para la obtención del azufre puro, Frasch desarrolló métodos para la refinación del petróleo.

Figura 21.15 Proceso de Frasch. Tres tubos concéntricos se insertan en un orificio que se perfora hasta el depósito de azufre. El agua sobrecalentada se hace entrar por el tubo externo hasta llegar al azufre, lo que provoca que éste se funda. Luego, mediante aire comprimido, se obliga al azufre fundido a entrar al tubo central.

Existen diversas formas alotrópicas del azufre; las más importantes son la forma rómbica y la forma monoclínica. El azufre rómbico constituye la forma termodinámicamente más estable; tiene una estructura anular plegada, S_8:

S_8

Es un sólido amarillo, insípido e inodoro (p.f. 112°C) (vea la figura 8.19), es insoluble en agua pero soluble en disulfuro de carbono. Por calentamiento se transforma poco a poco en azufre monoclínico (p.f. 119°C), el cual consta también de unidades S_8. Cuando el azufre líquido se calienta por encima de los 150°C, los anillos se rompen y el entrelazamiento de las cadenas de azufre produce un rápido incremento en la viscosidad del líquido. Un mayor calentamiento tiende a romper las cadenas y disminuye la viscosidad.

Igual que el nitrógeno, el azufre muestra una amplia variedad de números de oxidación en sus compuestos (tabla 21.3). El compuesto hidrogenado del azufre más conocido es el sulfuro de hidrógeno, que se prepara por la acción de un ácido sobre un sulfuro, por ejemplo,

$$FeS(s) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow FeSO_4(ac) + H_2S(g)$$

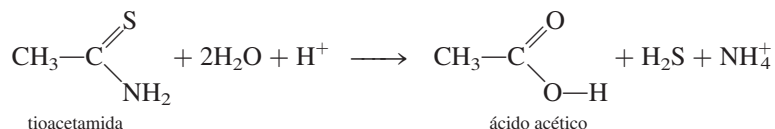
TABLA 21.3 Compuestos comunes del azufre

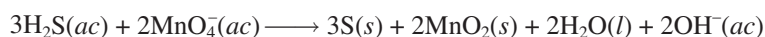
Número de oxidación	Compuesto	Fórmula	Estructura
–2	Sulfuro de hidrógeno	H_2S	
0	Azufre*	S_8	
+1	Dicloruro de diazufre	S_2Cl_2	
+2	Dicloruro de azufre	SCl_2	
+4	Dióxido de azufre	SO_2	
+6	Trióxido de azufre	SO_3	

* Se enuncia el elemento como referencia.

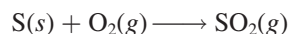
En la actualidad, el sulfuro de hidrógeno que se utiliza en análisis cualitativo (vea la sección 16.11) se prepara por hidrólisis de tioacetamida:

$$CH_3{-}C(=S){-}NH_2 + 2H_2O + H^+ \longrightarrow CH_3{-}C(=O){-}O{-}H + H_2S + NH_4^+$$

tioacetamida ácido acético

El sulfuro de hidrógeno es un gas incoloro (p.e. –60.2°C) que huele a huevo podrido. (En realidad el olor de los huevos podridos proviene del sulfuro de hidrógeno que se forma por la descomposición bacteriana de las proteínas que contienen azufre.) El sulfuro de hidrógeno es una sustancia con alto grado de toxicidad que, al igual que el cianuro de hidrógeno, ataca las enzimas respiratorias. Es un ácido diprótico muy débil (vea la tabla 15.5). En disolución básica, el H_2S es un agente reductor fuerte. Por ejemplo, se oxida con permanganato hasta azufre elemental:

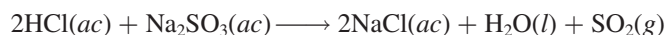
$$3H_2S(ac) + 2MnO_4^-(ac) \longrightarrow 3S(s) + 2MnO_2(s) + 2H_2O(l) + 2OH^-(ac)$$

Óxidos de azufre

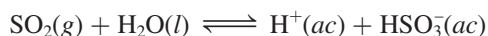
El azufre tiene dos óxidos importantes: el dióxido de azufre, SO_2, y el trióxido de azufre, SO_3. El dióxido de azufre se forma cuando se quema el azufre en el aire:

$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$$

En el laboratorio se prepara por la acción de un ácido sobre un sulfito, por ejemplo,

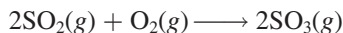
$$2HCl(ac) + Na_2SO_3(ac) \longrightarrow 2NaCl(ac) + H_2O(l) + SO_2(g)$$

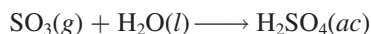
o por la acción del ácido sulfúrico concentrado sobre cobre:

$$Cu(s) + 2H_2SO_4(ac) \longrightarrow CuSO_4(ac) + 2H_2O(l) + SO_2(g)$$

El dióxido de azufre (p.e. –10°C) es un gas incoloro con olor picante, bastante tóxico. Es un óxido ácido que reacciona con el agua como sigue:

$$SO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(ac) + HSO_3^-(ac)$$

No existe evidencia de la formación de ácido sulfuroso, H_2SO_3, en agua.

El dióxido de azufre se oxida de manera lenta hasta trióxido de azufre, pero la velocidad de reacción se puede acelerar en forma considerable con un catalizador como el platino o el óxido de vanadio (vea la sección 13.6):

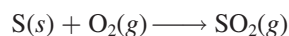
$$2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g)$$

El trióxido de azufre se disuelve en agua para formar ácido sulfúrico:

$$SO_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_4(ac)$$

La función del dióxido de azufre en la lluvia ácida se analizó en la página 786.

Ácido sulfúrico

El ácido sulfúrico es la sustancia más importante de la industria química mundial. En escala industrial se prepara quemando, primero, el azufre en aire:

En Estados Unidos se producen al año aproximadamente 50 millones de toneladas de ácido sulfúrico.

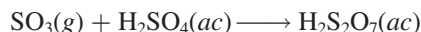
$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$$

Después viene el paso clave de convertir el dióxido de azufre en trióxido de azufre:

$$2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g)$$

El óxido de vanadio en alúmina (Al_2O_3).

El catalizador que se utiliza para el segundo paso es el óxido de vanadio(V) (V_2O_5). Como las moléculas de dióxido de azufre y de oxígeno reaccionan por contacto con la superficie del V_2O_5 sólido, el proceso se denomina *proceso por contacto*.

Aunque el trióxido de azufre reacciona con agua para producir ácido sulfúrico, forma una bruma de finas gotas de H_2SO_4 con vapor de agua que es difícil de condensar. En lugar de ello, el trióxido de azufre primero se disuelve en ácido sulfúrico a 98% en masa para formar *oleum* ($H_2S_2O_7$):

$$SO_3(g) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow H_2S_2O_7(ac)$$

En el tratamiento con agua se puede generar ácido sulfúrico concentrado:

$$H_2S_2O_7(ac) + H_2O(l) \longrightarrow 2H_2SO_4(ac)$$

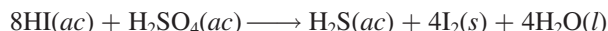
El ácido sulfúrico es un ácido diprótico (vea la tabla 15.5). Es un líquido incoloro, viscoso (p.f. 10.4°C). El ácido sulfúrico concentrado que se utiliza en el laboratorio contiene 98% en masa de H_2SO_4 (densidad: 1.84 g/cm^3), que corresponde a una concentración de 18 *M*. La fuerza oxidante del ácido sulfúrico depende de su temperatura y de su concentración. Una disolución de ácido sulfúrico fría y diluida reacciona con los metales que se encuentran por encima del hidrógeno en la serie de actividad (vea la figura 4.15), liberando hidrógeno molecular mediante una reacción de desplazamiento:

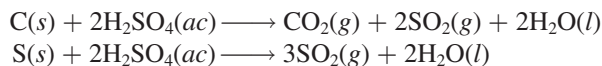
$$Mg(s) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow MgSO_4(ac) + H_2(g)$$

Ésta es una reacción típica de un metal activo con un ácido. La fuerza del ácido sulfúrico como agente oxidante se acentúa mucho cuando está caliente y concentrado. En tal disolución, en realidad, el agente oxidante es el ion sulfato más que el protón hidratado, $H^+(ac)$. Así, el cobre reacciona con el ácido sulfúrico concentrado de la siguiente forma:

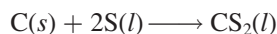
$$Cu(s) + 2H_2SO_4(ac) \longrightarrow CuSO_4(ac) + SO_2(g) + 2H_2O(l)$$

Dependiendo de la naturaleza de los agentes reductores, el ion sulfato se puede reducir hasta azufre elemental o a ion sulfuro. Por ejemplo, la reducción de H_2SO_4 con HI produce H_2S e I_2:

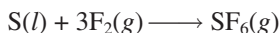
$$8HI(ac) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow H_2S(ac) + 4I_2(s) + 4H_2O(l)$$

El ácido sulfúrico concentrado oxida los no metales. Por ejemplo, oxida el carbono hasta dióxido de carbono y el azufre a dióxido de azufre:

$$C(s) + 2H_2SO_4(ac) \longrightarrow CO_2(g) + 2SO_2(g) + 2H_2O(l)$$
$$S(s) + 2H_2SO_4(ac) \longrightarrow 3SO_2(g) + 2H_2O(l)$$

Otros compuestos de azufre

El disulfuro de carbono, un líquido incoloro, inflamable (p.e. 46°C), se forma por calentamiento de carbono y azufre a alta temperatura:

$$C(s) + 2S(l) \longrightarrow CS_2(l)$$

Es ligeramente soluble en agua. El disulfuro de carbono es un buen disolvente para el azufre, el fósforo, el yodo y otras sustancias no polares, como ceras y caucho.

Otro compuesto interesante del azufre es el hexafluoruro de azufre, SF_6, que se prepara por calentamiento de azufre en una atmósfera de flúor:

$$S(l) + 3F_2(g) \longrightarrow SF_6(g)$$

El hexafluoruro de azufre es un gas no tóxico, incoloro (p.e. –63.8°C). Es el más inerte de todos los compuestos de azufre; resiste aun el ataque de KOH fundido. La estructura y enlaces

del SF_6 se analizaron en los capítulos 9 y 10 y su fenómeno crítico se describió en el capítulo 11 (vea la figura 11.37).

21.6 Halógenos

Los halógenos —flúor, cloro, bromo y yodo— son no metales reactivos (vea la figura 8.20). En la tabla 21.4 se indican algunas de las propiedades de estos elementos. A pesar de que todos estos elementos son muy reactivos y tóxicos, la reactividad y el grado de toxicidad por lo general disminuyen desde el flúor hasta el yodo. La química del flúor difiere de la del resto de los halógenos de la siguiente forma:

Recuerde que el primer miembro de un grupo usualmente difiere en propiedades del resto de los miembros del grupo (vea la página 344).

1. El flúor es el más reactivo de todos los halógenos. La diferencia en reactividad entre el flúor y el cloro es mayor que la que hay entre el cloro y el bromo. En la tabla 21.4 se muestra que el enlace F—F es bastante más débil que el enlace Cl—Cl. La debilidad del enlace en el F_2 se explica en función de los pares electrónicos libres en los átomos de F:

   $$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}—\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}:$$

   El pequeño tamaño de los átomos de F (vea la tabla 21.4) permite un mayor acercamiento de los tres pares electrónicos libres de cada átomo de F, lo que da como resultado una mayor repulsión que la que se encuentra en el Cl_2, cuyos átomos son más grandes.
2. El fluoruro de hidrógeno, HF, tiene un alto punto de ebullición (19.5°C) como resultado de los fuertes puentes de hidrógeno intermoleculares, mientras que el resto de los halogenuros de hidrógeno tienen puntos de ebullición mucho menores (vea la figura 11.6).
3. El ácido fluorhídrico es un ácido débil, mientras que los demás ácidos halogenhídricos (HCl, HBr y HI) son ácidos fuertes.
4. El flúor reacciona con disoluciones frías de hidróxido de sodio para producir difluoruro de oxígeno, como sigue:

$$2F_2(g) + 2NaOH(ac) \longrightarrow 2NaF(ac) + H_2O(l) + OF_2(g)$$

TABLA 21.4 Propiedades de los halógenos

Propiedad	F	Cl	Br	I
Configuración electrónica de valencia	$2s^22p^5$	$3s^23p^5$	$4s^24p^5$	$5s^25p^5$
Punto de fusión (°C)	–223	–102	–7	114
Punto de ebullición (°C)	–187	–35	59	183
Apariencia[1]	Gas amarillo pálido	Gas amarillo verdoso	Líquido café rojizo	Vapor violeta oscuro Sólido oscuro con apariencia metálica
Radio atómico (pm)	72	99	114	133
Radio iónico (pm)[2]	133	181	195	220
Energía de ionización (kJ/mol)	1 680	1 251	1 139	1 003
Electronegatividad	4.0	3.0	2.8	2.5
Potencial estándar de reducción (V)[1]	2.87	1.36	1.07	0.53
Entalpía de enlace (kJ/mol)[1]	150.6	242.7	192.5	151.0

[1] Estos valores y descripciones se aplican a la especie diatómica X_2, donde X representa un átomo de halógeno. La semirreacción es $X_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2X^-(ac)$.
[2] Se refiere al anión X^-.

Por otra parte, la misma reacción con cloro o con bromo produce un halogenuro y un hipohalogenito:

$$X_2(g) + 2NaOH(ac) \longrightarrow NaX(ac) + NaXO(ac) + H_2O(l)$$

donde X representa Cl o Br. El yodo no reacciona en las mismas condiciones.

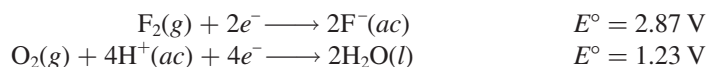
5. El fluoruro de plata, AgF, es soluble. Los demás halogenuros de plata (AgCl, AgBr y AgI) son insolubles (vea la tabla 4.2).

El elemento ástato también pertenece a la familia del grupo 7A. Sin embargo, todos sus isótopos son radiactivos; el isótopo más estable es el ástato-210, cuya vida media es de 8.3 horas. Por tanto, es difícil y costoso su estudio en el laboratorio.

Los halógenos forman un gran número de compuestos. En estado elemental forman moléculas diatómicas, X_2. En la naturaleza, sin embargo, debido a su alta reactividad, los halógenos siempre se encuentran combinados con otros elementos. El cloro, el bromo y el yodo se encuentran como halogenuros en el agua de mar, y el flúor se encuentra en los minerales fluorita (CaF_2) (vea la figura 20.16) y criolita (Na_3AlF_6).

Preparación y propiedades generales de los halógenos

Como el flúor y el cloro son agentes oxidantes fuertes, deben prepararse por electrólisis y no por oxidación química de los iones fluoruro y cloruro. Sin embargo, la electrólisis no funciona con disoluciones acuosas de fluoruros porque el flúor es un agente oxidante más fuerte que el oxígeno. A partir de la tabla 19.1 encontramos que:

$$F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(ac) \qquad E° = 2.87\text{ V}$$
$$O_2(g) + 4H^+(ac) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(l) \qquad E° = 1.23\text{ V}$$

Si el F_2 se formara por electrólisis de una disolución acuosa de un fluoruro, inmediatamente oxidaría el agua hasta oxígeno. Por esta razón, el flúor se prepara por electrólisis del fluoruro de hidrógeno líquido, que contiene fluoruro de potasio para aumentar su conductividad, a 70°C aproximadamente (figura 21.16):

$$\text{Ánodo (oxidación):} \quad 2F^- \longrightarrow F_2(g) + 2e^-$$
$$\text{Cátodo (reducción):} \quad 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$$
$$\text{Reacción global:} \quad 2HF(l) \longrightarrow H_2(g) + F_2(g)$$

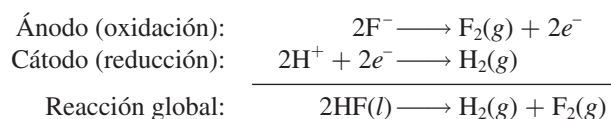



Figura 21.16 Celda electrolítica para la preparación de flúor gaseoso. Observe que, debido a que el H_2 y el F_2 forman una mezcla explosiva, estos gases se deben separar uno de otro.

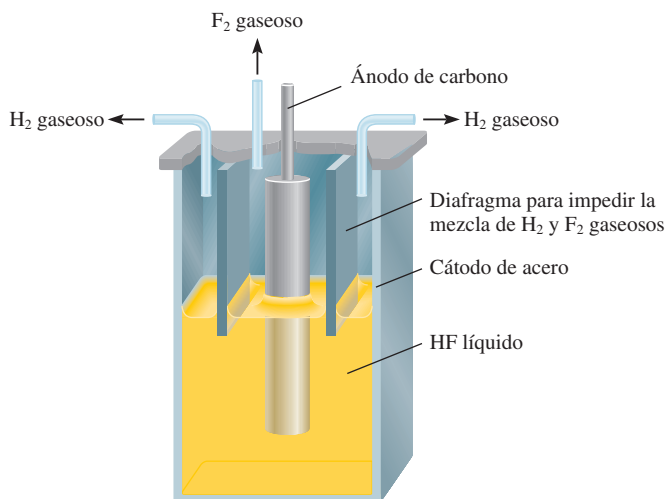
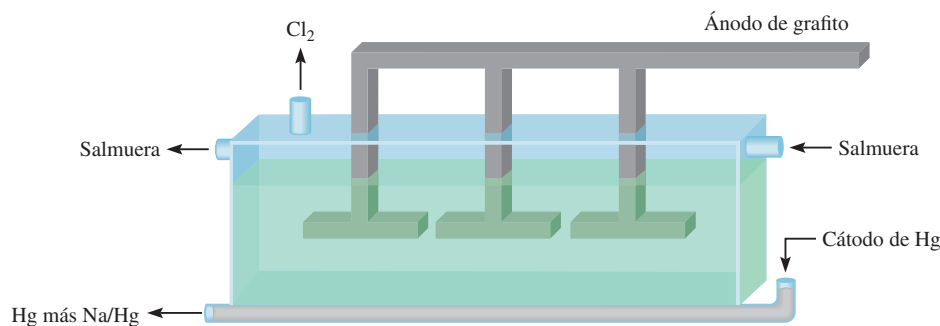
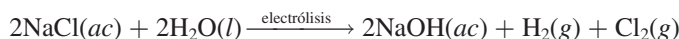



Figura 21.17 Celda de mercurio utilizada en el proceso cloro-álcali. El cátodo contiene mercurio. La amalgama sodio-mercurio se trata con agua fuera de la celda para producir hidróxido de sodio e hidrógeno gaseoso.

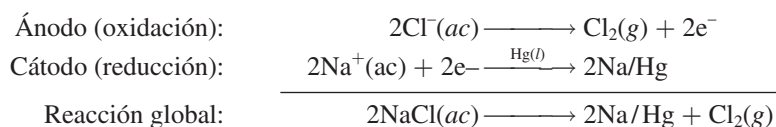
El cloro gaseoso, Cl_2, se prepara en la industria por electrólisis de NaCl fundido (vea la sección 19.8) o por el ***proceso cloro-álcali***, *la electrólisis de una disolución acuosa concentrada de NaCl* (llamada salmuera). (*Cloro* significa cloro y *álcali* representa un metal alcalino, como el sodio.) Dos de las celdas comunes utilizadas en el proceso cloro-álcali son la celda de mercurio y la celda de diafragma. En ambas celdas la reacción global es

$$2NaCl(ac) + 2H_2O(l) \xrightarrow{\text{electrólisis}} 2NaOH(ac) + H_2(g) + Cl_2(g)$$

Como se ve, esta reacción produce dos subproductos útiles, NaOH y H_2. Las celdas están diseñadas para separar el cloro molecular de la disolución de hidróxido de sodio y del hidrógeno molecular, para evitar reacciones secundarias como

$$2NaOH(ac) + Cl_2(g) \longrightarrow NaOCl(ac) + NaCl(ac) + H_2O(l)$$
$$H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g)$$

Estas reacciones consumen los productos que se desea obtener y son peligrosas porque la mezcla de H_2 y Cl_2 es explosiva.

En la figura 21.17 se representa una celda de mercurio que se utiliza en el proceso cloro-álcali. El cátodo es un depósito de mercurio líquido que se coloca en el fondo de la celda, y el ánodo se hace con grafito o con titanio recubiertos con platino. La salmuera se alimenta de manera continua a la celda, como se muestra en el diagrama. Las reacciones en los electrodos son:

$$\begin{array}{rl} \text{Ánodo (oxidación):} & 2Cl^-(ac) \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^- \\ \text{Cátodo (reducción):} & 2Na^+(ac) + 2e^- \xrightarrow{Hg(l)} 2Na/Hg \\ \hline \text{Reacción global:} & 2NaCl(ac) \longrightarrow 2Na/Hg + Cl_2(g) \end{array}$$

donde Na/Hg denota la formación de amalgama de sodio. El cloro gaseoso generado de esta manera es muy puro. La amalgama de sodio no reacciona con la disolución de salmuera, pero cuando se trata fuera de la celda con agua pura, se descompone como sigue:

$$2Na/Hg + 2H_2O(l) \longrightarrow 2NaOH(ac) + H_2(g) + 2Hg(l)$$

los subproductos son hidróxido de sodio e hidrógeno gaseoso. Aunque el mercurio se recicla en la celda para volver a utilizarlo, siempre se descarga algo al ambiente en las disoluciones de desecho, cuyo resultado es la contaminación por mercurio. Ésta es la mayor limitación en el uso de la celda de mercurio. En la figura 21.18 se observa un aspecto de la manufactura industrial del cloro gaseoso.

En la figura 21.19 se muestran las reacciones de semicelda en una celda de diafragma. El diafragma de asbesto es permeable a los iones pero no al cloro e hidrógeno gaseosos, de modo que impide la mezcla de los gases. Durante la electrólisis se aplica una presión positiva del lado del compartimiento del ánodo para impedir la migración de los iones OH^- desde el

Figura 21.18 Elaboración industrial de cloro gaseoso.

compartimiento del cátodo. A intervalos se agrega salmuera fresca a la celda y se drena la disolución de hidróxido de sodio, como se indica. La celda de diafragma no presenta problemas de contaminación. Su desventaja principal es que la disolución de hidróxido de sodio se contamina con el cloruro de sodio que no reaccionó.

En la tabla 19.1 podemos ver que la fuerza de oxidación disminuye de Cl_2 a Br_2 a I_2.

En la sección 4.4 se analizó la preparación de bromo y de yodo moleculares a partir del agua de mar, por oxidación con cloro. En el laboratorio, el cloro, el bromo y el yodo se pueden preparar por calentamiento de sus halogenuros alcalinos (NaCl, KBr o KI) en ácido sulfúrico concentrado, en presencia de óxido de manganeso(IV). Una reacción representativa es

$$MnO_2(s) + 2H_2SO_4(ac) + 2NaCl(ac) \longrightarrow MnSO_4(ac) + Na_2SO_4(ac) + 2H_2O(l) + Cl_2(g)$$

Compuestos de los halógenos

La mayoría de los halogenuros pueden clasificarse en dos categorías. Los fluoruros y los cloruros de muchos elementos metálicos, en especial los que pertenecen a las familias de los metales alcalinos y los metales alcalinotérreos (excepto el berilio), son compuestos iónicos. La mayor parte de los halogenuros de los no metales, como azufre y fósforo, son compuestos covalentes. Como se muestra en la figura 4.10, los números de oxidación de los halógenos varían desde –1 hasta +7. La única excepción es el flúor. Como el flúor es el elemento más electronegativo, sólo tiene dos números de oxidación, 0 (como en F_2) y –1, en sus compuestos.

Halogenuros de hidrógeno

Los halogenuros de hidrógeno, una importante clase de compuestos halogenados, se pueden formar por la combinación directa de los elementos:

$$H_2(g) + X_2(g) \rightleftharpoons 2HX(g)$$

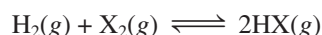
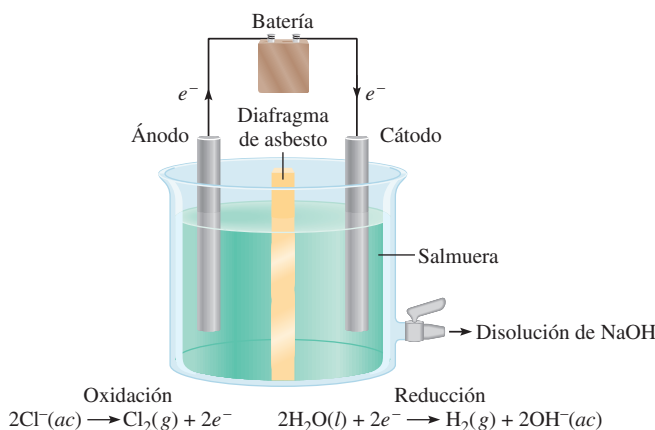
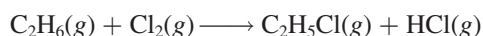
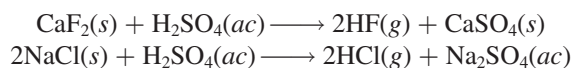
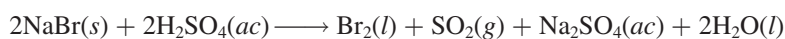
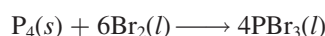



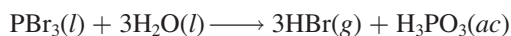
Figura 21.19 Celda de diafragma que se utiliza en el proceso cloro-álcali.

donde X denota un átomo de halógeno. Estas reacciones (en especial las que implican al F_2 y al Cl_2) pueden ocurrir con violencia explosiva. El cloruro de hidrógeno se prepara en forma industrial como subproducto en la manufactura de hidrocarburos clorados:

$$C_2H_6(g) + Cl_2(g) \longrightarrow C_2H_5Cl(g) + HCl(g)$$

En el laboratorio, el fluoruro de hidrógeno y el cloruro de hidrógeno se pueden preparar mediante la reacción de halogenuros metálicos con ácido sulfúrico concentrado:

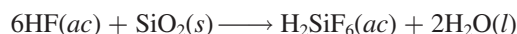
$$CaF_2(s) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow 2HF(g) + CaSO_4(s)$$
$$2NaCl(s) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow 2HCl(g) + Na_2SO_4(ac)$$

El bromuro de hidrógeno y el yoduro de hidrógeno no se pueden preparar de esta manera porque se oxidan a bromo y yodo elementales. Por ejemplo, la reacción entre NaBr y H_2SO_4 es:

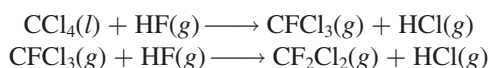
$$2NaBr(s) + 2H_2SO_4(ac) \longrightarrow Br_2(l) + SO_2(g) + Na_2SO_4(ac) + 2H_2O(l)$$

En vez de esto, el bromuro de hidrógeno se prepara haciendo reaccionar primero bromo con fósforo para formar tribromuro de fósforo:

$$P_4(s) + 6Br_2(l) \longrightarrow 4PBr_3(l)$$

A continuación, el PBr_3 se trata con agua para producir HBr:

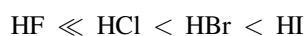
$$PBr_3(l) + 3H_2O(l) \longrightarrow 3HBr(g) + H_3PO_3(ac)$$

El yoduro de hidrógeno se puede preparar de una manera semejante.

La alta reactividad del HF se demuestra por el hecho de que ataca la sílice y los silicatos:

$$6HF(ac) + SiO_2(s) \longrightarrow H_2SiF_6(ac) + 2H_2O(l)$$

Esta propiedad confiere al HF utilidad para marcar el vidrio y por esta razón el fluoruro de hidrógeno debe guardarse en recipientes de plástico o de metales inertes (por ejemplo, Pt). El fluoruro de hidrógeno se utiliza en la manufactura de los freones (vea el capítulo 17), por ejemplo,

$$CCl_4(l) + HF(g) \longrightarrow CFCl_3(g) + HCl(g)$$
$$CFCl_3(g) + HF(g) \longrightarrow CF_2Cl_2(g) + HCl(g)$$

También es importante en la producción de aluminio (vea la sección 20.7). El cloruro de hidrógeno se utiliza en la preparación de ácido clorhídrico, cloruros inorgánicos y en varios procesos metalúrgicos. El bromuro de hidrógeno y el yoduro de hidrógeno no tienen usos industriales importantes.

Las disoluciones acuosas de los halogenuros de hidrógeno son ácidas. La fuerza de los ácidos aumenta como sigue:

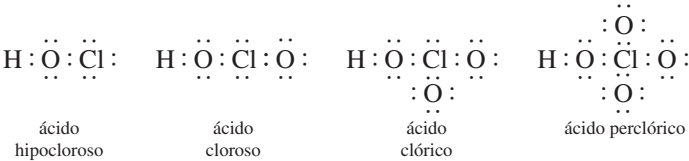
$$HF \ll HCl < HBr < HI$$

Oxiácidos de los halógenos

Los halógenos también forman una serie de oxiácidos con las siguientes fórmulas generales:

HXO	HXO_2	HXO_3	HXO_4
ácido hipohaloso	ácido haloso	ácido hálico	ácido perhálico

El ácido cloroso, $HClO_2$, es el único ácido haloso conocido. Todos los halógenos, excepto el flúor, forman ácidos hálico y perhálico. Las estructuras de Lewis de los oxiácidos del cloro son:

$$\mathrm{H:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:} \qquad \mathrm{H:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:} \qquad \mathrm{H:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:\ddot{\underset{\substack{\cdot\cdot\\ :O:\\ \cdot\cdot}}{Cl}}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:} \qquad \mathrm{H:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:\overset{\substack{\cdot\cdot\\ :O:\\ \cdot\cdot}}{\underset{\substack{\cdot\cdot\\ :O:\\ \cdot\cdot}}{Cl}}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:}$$

ácido hipocloroso — ácido cloroso — ácido clórico — ácido perclórico

Para cada halógeno, la fuerza del ácido disminuye desde el ácido perhálico hasta el ácido hipohaloso. La explicación de esta tendencia se analizó en la sección 15.9.

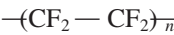
En la tabla 21.5 se presenta un listado con algunos de los compuestos de los halógenos. Observe que el ácido peryódico, HIO_4, no aparece debido a que no es posible aislarlo en forma pura. Con frecuencia se utiliza la fórmula H_5IO_6 para representar al ácido peryódico.

Usos de los halógenos

Flúor

Los halógenos y sus compuestos tienen muchas aplicaciones en la industria, en el cuidado de la salud y en otras áreas. Una es la fluoración, la práctica de agregar pequeñas cantidades de fluoruros (aproximadamente 1 ppm en masa), como NaF al agua potable para reducir las caries dentales.

Uno de los fluoruros inorgánicos más importantes es el hexafluoruro de uranio, UF_6, que es esencial en el proceso de la difusión de los gases para la separación de los isótopos de uranio (U-235 y U-238). En la industria, el flúor se utiliza para producir politetrafluoroetileno, un polímero mejor conocido como teflón:

$$-\!\!\left(CF_2 - CF_2\right)\!\!-_n$$

donde *n* es un número grande. El teflón se utiliza en aislantes eléctricos, plásticos de alta temperatura y utensilios de cocina, entre otros.

Cloro

El cloro desempeña una función biológica importante en el cuerpo humano, porque el ion cloruro es el anión principal en los fluidos intra y extracelulares. El cloro se utiliza de manera amplia en la industria como agente blanqueador de papeles y textiles. El blanqueador ordinario que se emplea en el lavado doméstico contiene el ingrediente activo hipoclorito de sodio

TABLA 21.5 Compuestos comunes de los halógenos*

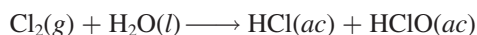
Compuesto	F	Cl	Br	I
Halogenuro de hidrógeno	HF (–1)	HCl (–1)	HBr (–1)	HI (–1)
Óxidos	OF_2 (–1)	Cl_2O (+1)	Br_2O (+1)	I_2O_5 (+5)
		ClO_2 (+4)	BrO_2 (+4)	
		Cl_2O_7 (+7)		
Oxiácidos	HFO (–1)	HClO (+1)	HBrO (+1)	HIO (+1)
		$HClO_2$ (+3)		
		$HClO_3$ (+5)	$HBrO_3$ (+5)	HIO_3 (+5)
		$HClO_4$ (+7)	$HBrO_4$ (+7)	H_5IO_6 (+7)

* El número entre paréntesis indica el número de oxidación del halógeno.

(alrededor de 5% en masa), que se prepara por la reacción de cloro gaseoso con una disolución fría de hidróxido de sodio:

$$Cl_2(g) + 2NaOH(ac) \longrightarrow NaCl(ac) + NaClO(ac) + H_2O(l)$$

El cloro también se utiliza para purificar agua y desinfectar albercas. Cuando el cloro se disuelve en agua se produce la siguiente reacción:

$$Cl_2(g) + H_2O(l) \longrightarrow HCl(ac) + HClO(ac)$$

Se cree que los iones ClO^- destruyen las bacterias por oxidación de los compuestos dentro de ellas que les son vitales.

Los compuestos del metano clorados, como tetracloruro de carbono y cloroformo, son útiles como disolventes orgánicos. Se utilizan grandes cantidades de cloro para producir insecticidas, como el DDT. Sin embargo, en vista del daño que provocan al ambiente, el empleo de muchos de estos compuestos está totalmente prohibido o muy restringido en algunos países como Estados Unidos. El cloro también se utiliza para producir polímeros, como el policloruro de vinilo.

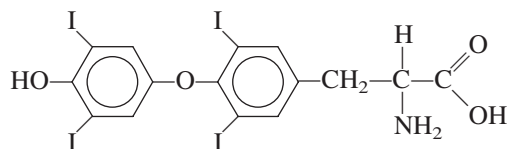
Bromo

Hasta ahora conocemos que los compuestos de bromo sólo se encuentran en forma natural en algunos organismos marinos. El agua de mar contiene alrededor de 1×10^{-3} *M* de iones Br^-, por lo cual es la principal fuente de bromo. El bromo se utiliza para preparar dibromuro de etileno ($BrCH_2CH_2Br$), que se emplea como insecticida y como depurador de plomo (es decir, para combinarse con el plomo) en la gasolina para evitar que éste se acumule en los motores. Estudios recientes han demostrado que el dibromuro de etileno es un carcinógeno muy potente.

El bromo se combina en forma directa con la plata para formar bromuro de plata (AgBr), que se utiliza en las películas fotográficas.

Yodo

El yodo no se utiliza tanto como los otros halógenos. Una disolución alcohólica de yodo al 50% (en masa) se conoce como *tintura de yodo* y se utiliza en medicina como antiséptico. El yodo es un componente esencial de la tiroxina, la hormona de la tiroides:

$$HO-C_6H_2I_2-O-C_6H_2I_2-CH_2-C(H)(NH_2)-C(=O)OH$$

La deficiencia de yodo en la dieta puede provocar un agrandamiento de la glándula tiroides (conocido como bocio). La sal de mesa yodada que se vende en Estados Unidos, por lo general, contiene 0.01% de KI o NaI, que es más que suficiente para satisfacer el requerimiento de 1 mg de yodo por semana para la formación de tiroxina en el cuerpo humano.

Un compuesto de yodo que merece mención es el yoduro de plata, AgI. Es un sólido amarillo pálido que se oscurece cuando se expone a la luz. En este aspecto es semejante al bromuro de plata. El yoduro de plata se utiliza en la siembra de nubes, un proceso para inducir la lluvia en pequeña escala (figura 21.20). La ventaja de utilizar el yoduro de plata es que se puede formar un enorme número de núcleos (es decir, pequeñas partículas de yoduro de plata sobre las que se forman cristales de hielo). Se producen alrededor de 10^{15} núcleos a partir de 1 g de AgI mediante la evaporación de una disolución de yoduro de plata en acetona en una flama caliente. Después los núcleos se dispersan en las nubes desde un aeroplano.

Figura 21.20 Siembra de nubes mediante partículas de AgI.

Resumen de conceptos

1. Los átomos de hidrógeno contienen un protón y un electrón. Son los átomos más sencillos. El hidrógeno se combina con muchos metales y no metales para formar hidruros; algunos hidruros son iónicos y otros son covalentes.
2. Hay tres isótopos del hidrógeno: ${}^{1}_{1}H$, ${}^{2}_{1}H$ (deuterio) y ${}^{3}_{1}H$ (tritio). El agua pesada contiene deuterio.
3. Los compuestos inorgánicos importantes del carbono son los carburos; los cianuros, la mayoría de los cuales son extremadamente tóxicos; el monóxido de carbono, también es tóxico y es uno de los principales contaminantes del aire; los carbonatos y bicarbonatos y el dióxido de carbono, un producto final del metabolismo y un componente del ciclo del carbono.
4. El nitrógeno elemental, N_2, tiene un enlace triple y es muy estable. Los compuestos en los cuales el nitrógeno tiene números de oxidación desde –3 hasta +5 se forman entre átomos de nitrógeno e hidrógeno, átomos de oxígeno, o ambos. El amoniaco, NH_3, se utiliza mucho como fertilizante.
5. El fósforo blanco, P_4, es sumamente tóxico, muy reactivo e inflamable; el fósforo rojo polimérico, $(P_4)_n$, es más estable. El fósforo forma óxidos y halogenuros, con números de oxidación de +3 y +5; también forma varios oxiácidos. Los fosfatos son los compuestos más importantes del fósforo.
6. El oxígeno elemental, O_2, es paramagnético y contiene dos electrones desapareados. El oxígeno forma ozono (O_3), óxidos (O^{2-}), peróxidos (O_2^{2-}) y superóxidos (O_2^-). El oxígeno es el elemento más abundante en la corteza terrestre y es esencial para la vida en la Tierra.
7. El azufre se extrae de la corteza terrestre, mediante el proceso de Frasch, como un líquido fundido. El azufre existe en diversas formas alotrópicas y tiene varios números de oxidación en sus compuestos.
8. El ácido sulfúrico es la piedra angular de la industria química. Se produce a partir del azufre, a través del dióxido de azufre y del trióxido de azufre, mediante el proceso de contacto.
9. Los halógenos son elementos tóxicos y reactivos que se encuentran sólo en compuestos con otros elementos. El flúor y el cloro son agentes oxidantes fuertes y se preparan por electrólisis.
10. La reactividad, toxicidad y capacidad oxidante de los halógenos disminuyen desde el flúor hacia el yodo. Todos los halógenos forman ácidos binarios (HX) y un conjunto de oxiácidos.

Términos básicos

Preguntas y problemas

Propiedades generales de los no metales

Preguntas de repaso

21.1 Sin consultar la figura 21.1, determine si cada uno de los siguientes elementos son metales, metaloides o no metales: *a*) Cs, *b*) Ge, *c*) I, *d*) Kr, *e*) W, *f*) Ga, *g*) Te, *h*) Bi.

21.2 Elabore un listado con dos propiedades químicas y dos propiedades físicas que distingan un metal de un no metal.

21.3 Haga un listado de propiedades físicas y químicas del cloro (Cl_2) y del magnesio. Comente sus diferencias relacionadas con el hecho de que uno es un metal y el otro es un no metal.

21.4 Por lo general el carbono se clasifica como un no metal. Sin embargo, el grafito que se utiliza en los lápices de "plomo" conduce la electricidad. Observe un lápiz y describa dos propiedades no metálicas del grafito.

Hidrógeno

Preguntas de repaso

21.5 Explique por qué el hidrógeno no tiene una posición única en la tabla periódica.

21.6 Describa dos preparaciones de laboratorio y dos preparaciones industriales del hidrógeno.

21.7 El hidrógeno muestra tres tipos de enlace en sus compuestos. Describa cada uno con un ejemplo.

21.8 ¿Qué son los hidruros intersticiales?

21.9 Dé el nombre de *a*) un hidruro iónico y *b*) un hidruro covalente. Para cada caso, describa su preparación y muestre la estructura del compuesto.

21.10 Describa el significado de "economía del hidrógeno".

Problemas

21.11 Los elementos con números atómicos 17 y 20 forman compuestos con el hidrógeno. Escriba las fórmulas de dichos compuestos y compare su comportamiento químico en el agua.

21.12 Dé un ejemplo del hidrógeno como: *a*) agente oxidante y *b*) agente reductor.

21.13 Compare las propiedades físicas y químicas de los hidruros de cada uno de los siguientes elementos: Na, Ca, C, N, O, Cl.

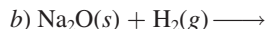
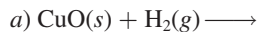
21.14 Sugiera un método físico que permita separar el hidrógeno gaseoso del neón gaseoso.

21.15 Escriba una ecuación balanceada para mostrar la reacción entre CaH_2 y H_2O. ¿Cuántos gramos de CaH_2 se necesitan para producir 26.4 L de H_2 gaseoso a 20°C y 746 mmHg?

21.16 ¿Cuántos kilogramos de agua deben procesarse para obtener 2.0 L de D_2 a 25°C y 0.90 atm de presión? Suponga que la abundancia del deuterio es 0.015% y que la recuperación es de 80%.

21.17 Prediga el resultado de las siguientes reacciones:

a) $CuO(s) + H_2(g) \longrightarrow$

b) $Na_2O(s) + H_2(g) \longrightarrow$

21.18 Utilizando H_2 como materia prima, describa cómo prepararía: *a*) HCl, *b*) NH_3, *c*) LiOH.

Carbono

Preguntas de repaso

21.19 Dé un ejemplo de un carburo y de un cianuro.

21.20 ¿Cómo se utilizan los iones cianuro en metalurgia?

21.21 Analice brevemente la preparación y las propiedades del monóxido de carbono y del dióxido de carbono.

21.22 ¿Qué es el carbón?

21.23 Explique lo que significa la gasificación del carbón.

21.24 Describa dos diferencias químicas entre el CO y el CO_2.

Problemas

21.25 Describa la reacción entre el CO_2 y el OH^- en términos del modelo de una reacción ácido-base de Lewis, como se muestra en la página 700.

21.26 Dibuje una estructura de Lewis para el ion C_2^{2-}.

21.27 Balancee las siguientes ecuaciones:

a) $Be_2C(s) + H_2O(l) \longrightarrow$

b) $CaC_2(s) + H_2O(l) \longrightarrow$

21.28 A diferencia del $CaCO_3$, el Na_2CO_3 no produce CO_2 cuando se calienta. Por otra parte, el $NaHCO_3$ experimenta descomposición térmica para producir CO_2 y Na_2CO_3. *a*) Escriba una ecuación balanceada para la reacción. *b*) ¿Cómo se comprobaría el desprendimiento de CO_2? [*Sugerencia:* Trate el gas con lechada de cal, una disolución acuosa de $Ca(OH)_2$.]

21.29 Dos disoluciones están marcadas como A y B. La disolución A contiene Na_2CO_3, y la disolución B, $NaHCO_3$. Describa cómo se podría distinguir entre las dos disoluciones si se contara con una disolución de $MgCl_2$. (*Sugerencia:* Es necesario conocer las solubilidades del $MgCO_3$ y del $MgHCO_3$.)

21.30 El cloruro de magnesio se disuelve en una disolución que contiene bicarbonato de sodio. Al calentarlo, se forma un precipitado blanco. Explique la causa de la precipitación.

21.31 La adición de unas cuantas gotas de una disolución concentrada de amoniaco a una disolución de bicarbonato de calcio produce un precipitado blanco. Escriba una ecuación balanceada para la reacción.

21.32 El hidróxido de sodio es higroscópico, es decir, absorbe humedad cuando se expone a la atmósfera. Una estudiante colocó una lenteja de NaOH sobre un vidrio de reloj. Unos días después observó que la lenteja estaba

cubierta por un sólido blanco. ¿Cuál es la identidad de este sólido? (*Sugerencia:* El aire contiene CO_2.)

21.33 Un trozo de cinta de magnesio calentado al rojo continúa ardiendo en una atmósfera de CO_2 a pesar de que el CO_2 no es un comburente. Explique esto.

21.34 ¿El monóxido de carbono es isoelectrónico del nitrógeno (N_2)?

Nitrógeno y fósforo

Preguntas de repaso

21.35 Describa una preparación de laboratorio y una preparación industrial de nitrógeno gaseoso.

21.36 ¿Qué significa fijación del nitrógeno? Describa un proceso de fijación de nitrógeno en escala industrial.

21.37 Describa una preparación industrial de fósforo.

21.38 ¿Por qué es inestable la molécula de P_4?

Problemas

21.39 Se puede obtener nitrógeno: *a*) pasando amoniaco sobre óxido de cobre(II) calentado al rojo y *b*) calentando dicromato de amonio [uno de los productos es óxido de cromo(III)]. Escriba una ecuación balanceada para cada preparación.

21.40 Escriba ecuaciones balanceadas para la preparación de nitrito de sodio: *a*) calentando nitrato de sodio y *b*) calentando nitrato de sodio con carbono.

21.41 El amiduro o amida de sodio ($NaNH_2$) reacciona con agua para producir hidróxido de sodio y amoniaco. Describa esto como una reacción ácido-base de Brønsted.

21.42 Escriba una ecuación balanceada para la formación de urea, $(NH_2)_2CO$, a partir de dióxido de carbono y amoniaco. ¿La reacción deberá llevarse a cabo a alta o baja presión para aumentar el rendimiento?

21.43 Algunos granjeros piensan que los relámpagos ayudan a lograr mejores cosechas. ¿Cuál es la base científica de esta creencia?

21.44 A 620 K la densidad de vapor del cloruro de amonio, con relación a la del hidrógeno (H_2) en las mismas condiciones de temperatura y presión es 14.5, a pesar de que, de acuerdo con su masa fórmular, debería tener una densidad de vapor de 26.8. ¿Cómo se explica esta discrepancia?

21.45 Explique, dando un ejemplo en cada caso, por qué el ácido nitroso puede actuar como agente oxidante y como agente reductor.

21.46 Explique por qué se puede reducir el ácido nítrico pero no se puede oxidar.

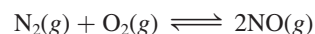
21.47 Escriba una ecuación balanceada para cada uno de los siguientes procesos: *a*) Al calentar nitrato de amonio se produce óxido nitroso. *b*) El calentamiento de nitrato de potasio produce nitrito de potasio y oxígeno gaseoso. *c*) Al calentar nitrato de plomo se produce óxido de plomo(II), dióxido de nitrógeno (NO_2) y oxígeno gaseoso.

21.48 Explique por qué, en condiciones normales, la reacción del zinc con ácido nítrico no produce hidrógeno.

21.49 Se puede producir nitrito de potasio al calentar una mezcla de nitrato de potasio y carbono. Escriba una ecuación balanceada para esta reacción. Calcule el rendimiento teórico de KNO_2 producido al calentar 57.0 g de KNO_3 con un exceso de carbono.

21.50 Prediga la geometría del óxido nitroso, N_2O, utilizando el método RPECV y dibuje las estructuras de resonancia para la molécula. (*Sugerencia:* El acomodo de los átomos es NNO.)

21.51 Considere la reacción

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$$

Dado que $\Delta G°$ para la reacción a 298 K es 173.4 kJ/mol, calcule: *a*) la energía libre estándar de formación del NO, *b*) K_P de la reacción y *c*) K_c de la reacción.

21.52 A partir de los datos del apéndice 3, calcule $\Delta H°$ para la síntesis de NO (que es el primer paso en la manufactura del ácido nítrico) a 25°C:

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(l)$$

21.53 Explique por qué dos átomos de N pueden formar un enlace doble o triple, en tanto que dos átomos de P sólo pueden formar un enlace sencillo.

21.54 Cuando se disuelven 1.645 g de fósforo blanco en 75.5 g de CS_2, la disolución hierve a 46.709°C, en tanto que el CS_2 puro hierve a 46.300°C. La constante molal de elevación del punto de ebullición para el CS_2 es 2.34°C/*m*. Calcule la masa molar del fósforo blanco y dé su fórmula molecular.

21.55 Muestre cómo prepararía ácido fosfórico a partir de fósforo elemental, P_4.

21.56 El pentóxido de dinitrógeno es un producto de la reacción entre P_4O_{10} y HNO_3. Escriba una ecuación balanceada para esta reacción. Calcule el rendimiento teórico de N_2O_5 si 79.4 g de P_4O_{10} reaccionan con un exceso de HNO_3. (*Sugerencia:* Uno de los productos es HPO_3.)

21.57 Explique por qué *a*) el NH_3 es más básico que el PH_3, *b*) el NH_3 tiene mayor punto de ebullición que el PH_3, *c*) el PCl_5 sí existe pero no el NCl_5, *d*) el N_2 es más inerte que el P_4.

21.58 ¿Cuál es la hibridación del fósforo en el ion fosfonio, PH_4^+?

Oxígeno y azufre

Preguntas de repaso

21.59 Describa una preparación industrial y una preparación en laboratorio de O_2.

21.60 Mencione los diferentes tipos de óxidos que existen y dé dos ejemplos de cada uno.

21.61 El peróxido de hidrógeno se puede preparar al tratar el peróxido de bario con ácido sulfúrico. Escriba una ecuación balanceada para esta reacción.

21.62 Describa el proceso de Frasch para la obtención de azufre.

21.63 Describa el proceso de contacto para la producción de ácido sulfúrico.

21.64 ¿Cómo se genera sulfuro de hidrógeno en el laboratorio?

Problemas

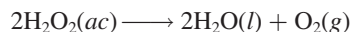
21.65 Dibuje los diagramas de los niveles energéticos de los orbitales moleculares de O_2, O_2^- y O_2^{2-}.

21.66 Uno de los pasos implicados en la disminución del ozono en la estratosfera por el óxido nítrico se representa como

$$NO(g) + O_3(g) \longrightarrow NO_2(g) + O_2(g)$$

A partir de los datos del apéndice 3, calcule $\Delta G°$, K_P y K_c para la reacción a 25°C.

21.67 El peróxido de hidrógeno es inestable y se descompone rápidamente:

$$2H_2O_2(ac) \longrightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$$

Esta reacción se acelera con la luz, el calor o con un catalizador. *a*) Explique por qué el peróxido de hidrógeno que se vende en las farmacias está en envases oscuros. *b*) Las concentraciones de las disoluciones acuosas de peróxido de hidrógeno por lo general se expresan en porcentaje en masa. ¿Cuántos litros de oxígeno gaseoso se pueden producir a TPE por la descomposición de 15.0 g de una disolución de peróxido de hidrógeno a 7.50%?

21.68 ¿Cuáles son los números de oxidación del O y el F en el HFO?

21.69 El oxígeno forma un enlace doble en el O_2, pero el azufre forma enlaces sencillos en el S_8. Explique.

21.70 En Estados Unidos se produjeron 48 millones de toneladas de ácido sulfúrico en 2004. Calcule la cantidad de azufre (en gramos y en moles) que se utilizó para producir dicha cantidad de ácido sulfúrico.

21.71 El ácido sulfúrico es un agente deshidratante. Escriba ecuaciones balanceadas para las reacciones entre el ácido sulfúrico y las siguientes sustancias: *a*) HCOOH, *b*) H_3PO_4, *c*) HNO_3, *d*) $HClO_3$. (*Sugerencia:* el ácido sulfúrico no se descompone por la acción deshidratante.)

21.72 Calcule la cantidad de $CaCO_3$ (en gramos) que se requiere para reaccionar con 50.6 g de SO_2 que se producen en una planta generadora de energía.

21.73 El SF_6 sí existe; sin embargo, el OF_6 no. Explique.

21.74 Explique por qué no se pueden preparar SCl_6, SBr_6 ni SI_6.

21.75 Compare las propiedades físicas y químicas de H_2O y H_2S.

21.76 Es posible eliminar el mal olor del agua que contiene sulfuro de hidrógeno mediante la acción del cloro. La reacción es

$$H_2S(ac) + Cl_2(ac) \longrightarrow 2HCl(ac) + S(s)$$

Si el contenido de sulfuro de hidrógeno del agua contaminada es de 22 ppm en masa, calcule la cantidad de Cl_2 (en gramos) que se necesita para eliminar todo el H_2S de 2.0×10^2 galones de agua. (1 galón = 3.785 L.)

21.77 Describa dos reacciones en las que el ácido sulfúrico actúe como agente oxidante.

21.78 El ácido sulfúrico concentrado reacciona con yoduro de sodio para producir yodo molecular, sulfuro de hidrógeno e hidrógeno sulfato de sodio. Escriba una ecuación balanceada para la reacción.

Los halógenos

Preguntas de repaso

21.79 Describa un método industrial para la preparación de cada uno de los halógenos.

21.80 Mencione los principales usos de los halógenos.

Problemas

21.81 Hay varias formas de preparar los cloruros metálicos: *a*) Combinación directa del metal y cloro molecular; *b*) reacción entre el metal y ácido clorhídrico; *c*) neutralización ácido-base; *d*) carbonato metálico tratado con ácido clorhídrico, *e*) reacción de precipitación. Dé un ejemplo de cada tipo de preparación.

21.82 El ácido sulfúrico es más débil que el ácido clorhídrico. Sin embargo, cuando se agrega ácido sulfúrico a cloruro de sodio se libera cloruro de hidrógeno. Explique.

21.83 Muestre la semejanza entre el cloro, el bromo y el yodo por su comportamiento: *a*) con hidrógeno; *b*) en la producción de sales de plata; *c*) como agentes oxidantes, y *d*) con hidróxido de sodio. *e*) ¿En qué aspectos el flúor tiene un comportamiento atípico como elemento halógeno?

21.84 Un tanque de 375 galones se llena con agua que contiene 167 g de bromo en forma de iones Br^-. ¿Cuántos litros de Cl_2 gaseoso a 1.00 atm y 20°C se requieren para oxidar todo el bromuro hasta bromo molecular?

21.85 Dibuje las estructuras de *a*) $(HF)_2$ y *b*) HF_2^-.

21.86 El fluoruro de hidrógeno se puede preparar por la acción del ácido sulfúrico sobre fluoruro de sodio. Explique por qué no es posible preparar bromuro de hidrógeno por la acción del mismo ácido sobre bromuro de sodio.

21.87 La disolución acuosa de sulfato de cobre(II) es de color azul. Cuando se agrega una disolución acuosa de fluoruro de potasio a la disolución de $CuSO_4$, se forma un precipitado verde. Si lo que se agrega es una disolución acuosa de cloruro de potasio, se forma una disolución verde brillante. Explique lo que ocurre en cada caso.

21.88 ¿Qué volumen de vapor de bromo (Br_2), medido a 100°C y 700 mmHg de presión, se obtendrá si una disolución de bromuro de potasio absorbe 2.00 L de cloro seco (Cl_2), medido a 15°C y 760 mmHg?

21.89 Utilice el método de RPECV para predecir la geometría de las siguientes especies: *a*) I_3^-, *b*) $SiCl_4$, *c*) PF_5, *d*) SF_4.

21.90 Algunas veces se utiliza el pentóxido de yodo, I_2O_5, para eliminar el monóxido de carbono del aire, mediante la formación de dióxido de carbono y yodo. Escriba una ecuación balanceada para esta reacción e identifique las especies que se oxidan y se reducen.

Problemas adicionales

21.91 Escriba una ecuación balanceada para cada una de las siguientes reacciones: *a*) El calentamiento del ácido fosforoso produce ácido fosfórico y fosfina (PH_3). *b*) El carburo de litio reacciona con ácido clorhídrico para formar cloruro de litio y metano. *c*) Al burbujear HI gaseoso en una disolución acuosa de HNO_2 se produce yodo molecular y óxido nítrico. *d*) El sulfuro de hidrógeno se oxida con cloro para formar HCl y SCl_2.

21.92 *a*) ¿Cuál de los siguientes compuestos tiene el mayor carácter iónico?: PCl_5, $SiCl_4$, CCl_4, BCl_3. *b*) ¿Cuál de los siguientes iones tiene el menor radio iónico?: F^-, C^{4-}, N^{3-}, O^{2-}. *c*) ¿Cuál de los siguientes átomos tiene la mayor energía de ionización?: F, Cl, Br, I. *d*) ¿Cuál de los siguientes óxidos es más ácido?: H_2O, SiO_2, CO_2.

21.93 Tanto el N_2O como el O_2 son comburentes. Sugiera una prueba física y una prueba química para diferenciar los dos gases.

21.94 ¿Cuál es el cambio en el número de oxidación en la siguiente reacción?

$$3O_2 \longrightarrow 2O_3$$

21.95 Describa el enlace en el ion C_2^{2-} en términos de la teoría de orbitales moleculares.

21.96 Utilizando óxido de deuterio (D_2O) como materia prima, describa cómo se prepararía: *a*) NaOD, *b*) DCl, *c*) ND_3, *d*) C_2D_2, *e*) CD_4, *f*) D_2SO_4.

21.97 El PCl_5 sólido existe como $[PCl_4^+][PCl_6^-]$. Dibuje las estructuras de Lewis para estos iones. Describa el estado de hibridación de los átomos de P.

21.98 Considere el proceso de Frasch. *a*) ¿Cómo es posible calentar agua por encima de 100°C sin que se convierta en vapor? *b*) ¿Por qué el agua se introduce por el tubo externo? *c*) ¿Por qué es peligroso excavar en una mina de azufre para obtener este elemento?

21.99 Prediga las propiedades físicas y químicas del ástato, un elemento radiactivo y el último miembro del grupo 7A.

21.100 Los lubricantes que se utilizan en los relojes constan de hidrocarburos de cadena larga. Por oxidación con el aire se forman polímeros sólidos que finalmente destruyen la efectividad de los lubricantes. Se cree que uno de los pasos iniciales en la oxidación es la eliminación de un átomo de hidrógeno (remoción de hidrógeno). Al reemplazar los átomos de hidrógeno de los sitios reactivos por átomos de deuterio, es posible disminuir, en gran medida, la velocidad de la oxidación global. ¿Por qué? (*Sugerencia:* Considere el efecto cinético de los isótopos.)

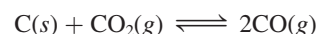
21.101 ¿Cómo se da a las bombillas de luz su color perlado? (*Sugerencia:* Considere la acción del ácido fluorhídrico sobre el vidrio, el cual está hecho de dióxido de silicio.)

Problemas especiales

21.102 La vida evoluciona para adaptarse a su ambiente. En este aspecto, explique por qué con más frecuencia la vida necesita oxígeno para sobrevivir y no una cantidad de nitrógeno más abundante.

21.103 Como se mencionó en el capítulo 3, el nitrato de amonio es el fertilizante con contenido de nitrógeno más importante del mundo. Si usted únicamente tuviera a su disposición aire y agua como materias primas, y ningún equipamiento y catalizador a su disposición, describa cómo prepararía el nitrato de amonio. Mencione las condiciones en las cuales usted podría incrementar el rendimiento en cada paso.

21.104 Como vimos en la sección 20.2, la reducción de los óxidos de hierro se lleva a cabo por medio del monóxido de carbono como el agente reductor. El equilibrio siguiente tiene una función importante en la extracción del hierro, si se comienza con coque en un alto horno:

$$C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$$

Utilice los datos en el apéndice 3 para calcular la constante de equilibrio a 25°C y 1 000°C. Suponga que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ son independientes de la temperatura.

21.105 Suponiendo un comportamiento ideal, calcule la densidad del HF gaseoso en su punto normal de ebullición (19.5°C). La densidad medida experimentalmente en las mismas condiciones es de 3.10 g/L. Explique la discrepancia entre su valor calculado y el resultado experimental.

21.106 Una muestra de 10.0 g de fósforo blanco se quemó con un exceso de oxígeno. El producto se disolvió en suficiente agua para hacer 500 mL de disolución. Calcule el pH de la disolución a 25°C.

Química de los metales de transición y compuestos de coordinación

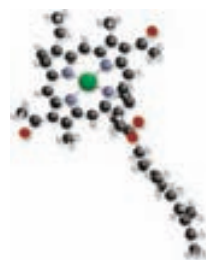
Disolución en la que se muestra el color verde de la clorofila. El color rojo es la fluorescencia de la molécula cuando se irradia con luz azul. El modelo muestra la molécula de clorofila. La esfera verde es el ion Mg^{2+}.

22

Sumario

Avance del capítulo

- En primer lugar examinaremos las propiedades generales de los metales de transición, donde el tema central serán las configuraciones electrónicas y los estados de oxidación. (22.1)
- Luego, estudiaremos la química de dos metales de transición representativos: el hierro y el cobre. (22.2)
- Después, consideraremos las características generales de los compuestos de coordinación en cuanto a la naturaleza de los ligantes, y también analizaremos la nomenclatura de tales compuestos. (22.3)
- Observaremos que la estructura de los compuestos de coordinación puede dar origen a isómeros ópticos, geométricos, o ambos. Estudiaremos el uso del polarímetro para estudiar los isómeros ópticos. (22.4)
- Analizaremos la teoría de campo cristalino, que puede explicar satisfactoriamente el origen del color y las propiedades magnéticas en los complejos octaédricos, tetraédricos y planos cuadrados. (22.5)
- Examinaremos la reactividad de los compuestos de coordinación y observaremos que se pueden clasificar como lábiles o inertes en términos de reacciones de intercambio de ligantes. (22.6)
- Por último, concluiremos con un análisis de las distintas aplicaciones de los compuestos de coordinación. (22.7)

Las series de los elementos de la tabla periódica en los que se llenan gradualmente las subcapas *d* y *f* se conocen como elementos de transición. Existen cerca de 50 elementos de transición, y sus propiedades son diversas y fascinantes. Sin embargo, describir aunque sea una sola característica interesante de cada uno de estos elementos va más allá del objetivo de este texto. Aquí sólo analizaremos los elementos de transición que tienen incompletas las subcapas *d* y una de sus propiedades más comunes: la tendencia a formar iones complejos.

22.1 Propiedades de los metales de transición

La característica típica de los metales de transición es que tienen incompletas las subcapas *d* o con facilidad dan origen a iones que tienen incompletas estas subcapas (figura 22.1). (Los metales del grupo 2B: Zn, Cd y Hg, no tienen esta configuración electrónica, y aunque algunas veces se clasifican como metales de transición, en realidad no pertenecen a esta categoría.) Esta característica les confiere diversas propiedades sobresalientes, entre las que figuran su coloración particular, capacidad de formar compuestos paramagnéticos, actividad catalítica y, en especial, una marcada tendencia a formar iones complejos. En este capítulo estudiaremos los elementos de transición más comunes que se ubican en la primera serie, del escandio al cobre. Algunas de sus propiedades se incluyen en la tabla 22.1.

Cuando los elementos de cualquier periodo se leen de izquierda a derecha, su número atómico aumenta, los electrones llenan la capa externa y la carga nuclear se incrementa gracias a los protones que se suman. En los elementos del tercer periodo, del sodio al argón, los electrones externos se apantallan débilmente entre sí ante la carga nuclear adicional. Como consecuencia, el radio atómico disminuye rápidamente en ese orden (del sodio al argón), y tanto la electronegatividad como la energía de ionización aumentan de manera constante (vea las figuras 8.5, 8.11 y 9.5).

En los metales de transición, las tendencias son distintas. Al examinar la tabla 22.1 vemos que la carga nuclear aumenta del escandio al cobre, como cabría esperar, pero los electrones se suman a la subcapa 3*d* más interna. Estos electrones apantallan mejor a los electrones 4*s* de la carga nuclear creciente que lo que se apantallan entre sí los electrones externos, por lo que el radio atómico no disminuye tan rápido. Por la misma causa, el leve aumento en las electronegatividades y energías de ionización del escandio al cobre es menor comparado con el incremento que se observa del sodio al argón.

Aunque los metales de transición son menos electropositivos (o más electronegativos) que los metales alcalinos y alcalinotérreos, sus potenciales estándares de reducción sugieren que, a excepción del cobre, todos deberían reaccionar con ácidos fuertes (como el ácido clorhídrico) para formar gas hidrógeno. Sin embargo, casi todos los metales de transición son inertes a los ácidos o reaccionan lentamente con ellos debido a la capa de óxido que los protege. El cromo es un buen ejemplo. A pesar de que su potencial estándar de reducción es más bien negativo, químicamente es casi inerte gracias al óxido de cromo(III), Cr_2O_3, que se forma

1 1A	2 2A	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8	9 8B	10	11 1B	12 2B	13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
1 **H**																	2 **He**
3 **Li**	4 **Be**											5 **B**	6 **C**	7 **N**	8 **O**	9 **F**	10 **Ne**
11 **Na**	12 **Mg**											13 **Al**	14 **Si**	15 **P**	16 **S**	17 **Cl**	18 **Ar**
19 **K**	20 **Ca**	21 **Sc**	22 **Ti**	23 **V**	24 **Cr**	25 **Mn**	26 **Fe**	27 **Co**	28 **Ni**	29 **Cu**	30 **Zn**	31 **Ga**	32 **Ge**	33 **As**	34 **Se**	35 **Br**	36 **Kr**
37 **Rb**	38 **Sr**	39 **Y**	40 **Zr**	41 **Nb**	42 **Mo**	43 **Tc**	44 **Ru**	45 **Rh**	46 **Pd**	47 **Ag**	48 **Cd**	49 **In**	50 **Sn**	51 **Sb**	52 **Te**	53 **I**	54 **Xe**
55 **Cs**	56 **Ba**	57 **La**	72 **Hf**	73 **Ta**	74 **W**	75 **Re**	76 **Os**	77 **Ir**	78 **Pt**	79 **Au**	80 **Hg**	81 **Tl**	82 **Pb**	83 **Bi**	84 **Po**	85 **At**	86 **Rn**
87 **Fr**	88 **Ra**	89 **Ac**	104 **Rf**	105 **Db**	106 **Sg**	107 **Bh**	108 **Hs**	109 **Mt**	110 **Ds**	111 **Rg**	112	113	114	115	116	(117)	118

Figura 22.1 Los metales de transición (cuadrados azules). Observe que aunque algunos químicos describen los elementos del grupo 2B (Zn, Cd, Hg) como metales de transición, ni los metales ni sus iones poseen subcapas *d* llenas de manera completa.

TABLA 22.1 Configuraciones electrónicas y otras propiedades de los metales de transición de la primera serie

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Configuración electrónica									
M	$4s^23d^1$	$4s^23d^2$	$4s^23d^3$	$4s^13d^5$	$4s^23d^5$	$4s^23d^6$	$4s^23d^7$	$4s^23d^8$	$4s^13d^{10}$
M^{2+}	—	$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$	$3d^9$
M^{3+}	[Ar]	$3d^1$	$3d^2$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$
Electronegatividad	1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.9	1.9	1.9
Energía de ionización (kJ/mol)									
Primera	631	658	650	652	717	759	760	736	745
Segunda	1 235	1 309	1 413	1 591	1 509	1 561	1 645	1 751	1 958
Tercera	2 389	2 650	2 828	2 986	3 250	2 956	3 231	3 393	3 578
Radio (pm)									
M	162	147	134	130	135	126	125	124	128
M^{2+}	—	90	88	85	91	82	82	78	72
M^{3+}	83	68	74	64	66	67	64	—	—
Potencial estándar de reducción (V)*	−2.08	−1.63	−1.2	−0.74	−1.18	−0.44	−0.28	−0.25	0.34

* La semirreacción es $M^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow M(s)$ (excepto en Sc y Cr, donde los iones son Sc^{3+} y Cr^{3+}, respectivamente).

sobre la superficie; de ahí que resulta común que muchos metales se recubran con una capa de cromo para protegerlos de la corrosión. El cromado de las defensas, molduras y chapas de los automóviles es, además de decorativo, funcional.

Propiedades físicas generales

La mayor parte de los metales de transición tienen una estructura de empaquetamiento compacto (vea la figura 11.29), donde cada átomo tiene un número de coordinación de 12. Además, estos elementos tienen un radio atómico relativamente pequeño. Como resultado de la combinación de estas dos propiedades, dichos elementos forman enlaces metálicos fuertes y, en consecuencia, sus densidades, puntos de fusión y ebullición, calores de fusión y de vaporización son mayores que los de los metales de los grupos 1A, 2A y 2B (tabla 22.2).

TABLA 22.2 Propiedades físicas de los elementos K a Zn

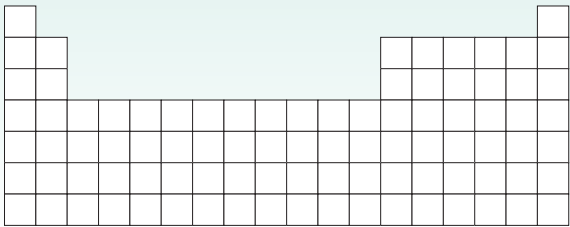
	1A	2A	Metales de transición									2B
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Radio atómico (pm)	227	197	162	147	134	130	135	126	125	124	128	138
Punto de fusión (°C)	63.7	838	1 539	1 668	1 900	1 875	1 245	1 536	1 495	1 453	1 083	419.5
Punto de ebullición (°C)	760	1 440	2 730	3 260	3 450	2 665	2 150	3 000	2 900	2 730	2 595	906
Densidad (g/cm^3)	0.86	1.54	3.0	4.51	6.1	7.19	7.43	7.86	8.9	8.9	8.96	7.14

Configuraciones electrónicas

En la sección 7.9 estudiamos las configuraciones electrónicas de los metales de transición de la primera serie. El calcio tiene la configuración electrónica $[Ar]4s^2$. Del escandio al cobre, los electrones se suman a los orbitales $3d$. Así, la configuración electrónica externa del escandio es $4s^23d^1$; la del titanio, $4s^23d^2$, y así sucesivamente. Las dos excepciones son el cromo y el cobre, cuyas configuraciones electrónicas externas son $4s^13d^5$ y $4s^13d^{10}$, respectivamente. Estas diferencias se deben a que hay mayor estabilidad cuando las subcapas $3d$ se llenan a la mitad o por completo.

Cuando los metales de transición de la primera serie forman cationes, los electrones salen primero de los orbitales $4s$ y después de los orbitales $3d$ (contrario al orden en el que se llenan los orbitales en los átomos neutros). Por ejemplo, la configuración electrónica externa de Fe^{2+} es $3d^6$, no $4s^23d^4$.

Revisión de conceptos

Localice los átomos y iones de los metales de transición en la tabla periódica siguiente. Átomos: 1) $[Kr]5s^24d^5$. 2) $[Xe]6s^24f^{14}5d^4$. Iones: 3) $[Ar]3d^3$ (un ion +4). 4) $[Xe]4f^{14}5d^8$ (un ion +3). (Vea la tabla 7.3.)

Estados de oxidación

Los metales de transición presentan diversos estados de oxidación en sus compuestos. La figura 22.2 muestra los estados de oxidación de la primera serie, del escandio al cobre. Observe

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
				+7				
			+6	+6	+6			
		+5	+5	+5	+5			
	+4	+4	+4	+4	+4	+4		
+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3
	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
								+1

Figura 22.2 Estados de oxidación de los metales de transición de la primera serie. Los números de oxidación más estables se muestran en color. El estado de oxidación cero se encuentra en algunos compuestos como el $Ni(CO)_4$ y el $Fe(CO)_5$.

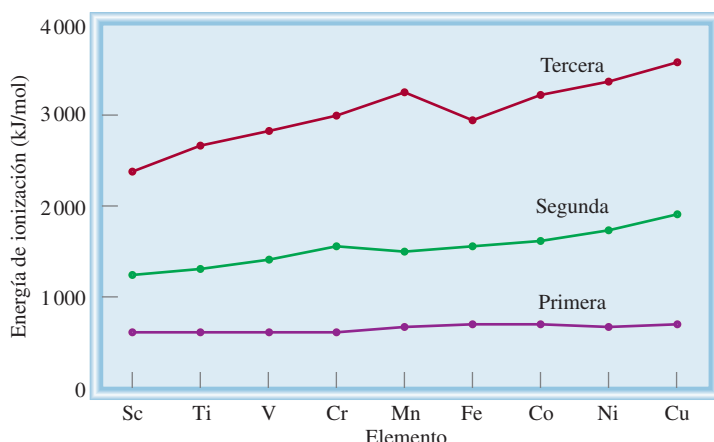



Figura 22.3 Variación de la primera, segunda y tercera energías de ionización para los metales de transición de la primera serie.

que los estados de oxidación comunes para cada elemento pueden ser +2, +3, o ambos. El estado de oxidación +2 tiende a ser más estable al final de la serie, en tanto que el estado de oxidación +3 es más estable al principio. Esta tendencia se entiende examinando las gráficas de las energías de ionización en la figura 22.3, que aumentan de modo gradual de izquierda a derecha. Sin embargo, la tercera energía de ionización (cuando un electrón es removido del orbital 3*d*) aumenta más rápido que la primera y segunda energías de ionización. Como se necesita más energía para remover el tercer electrón de los metales que están cerca del final de la serie que para los del principio, los metales del final de la serie tienden a formar iones M^{2+} más que iones M^{3+}.

El estado de oxidación máximo para un metal de transición es +7, que es el caso del manganeso ($4s^2 3d^5$). Los números de oxidación para los elementos que están a su derecha (Fe a Cu) son menores. Los metales de transición casi siempre presentan sus máximos estados de oxidación en los compuestos con elementos muy electronegativos, como oxígeno y flúor, por ejemplo, V_2O_5, CrO_3 y Mn_2O_7.

Recuerde que los óxidos en los que el metal tiene un número alto de oxidación son covalentes y ácidos, mientras que en los que el metal tiene un número de oxidación bajo, son iónicos y básicos (vea sección 15.11).

22.2 La química del hierro y del cobre

En la figura 22.4 (página 958) se muestran los metales de transición de la primera serie. En esta sección haremos una descripción breve de las propiedades químicas de dos de estos elementos —hierro y cobre—, con especial énfasis en su abundancia, obtención, aplicaciones y compuestos más importantes.

Hierro

El hierro es el metal más abundante en la corteza terrestre (6.2% en masa) después del aluminio. Se encuentra en muchas menas; las más importantes son *hematita* (Fe_2O_3), *siderita* ($FeCO_3$) y *magnetita* (Fe_3O_4) (figura 22.5).

La preparación del hierro en un alto horno y la elaboración del acero se explicaron en la sección 20.2. El hierro puro es un metal gris y no es particularmente duro; es un elemento esencial en los sistemas vivos.

El hierro reacciona con ácido clorhídrico formando gas hidrógeno:

$$Fe(s) + 2H^+(ac) \longrightarrow Fe^{2+}(ac) + H_2(g)$$

El ácido sulfúrico concentrado oxida el metal a iones Fe^{3+}, pero en ácido nítrico concentrado el metal se vuelve "pasivo" porque se forma una capa fina de Fe_3O_4 en su superficie. Una de

Escandio (Sc) | Titanio (Ti) | Vanadio (V)

Cromo (Cr) | Manganeso (Mn) | Hierro (Fe)

Cobalto (Co) | Níquel (Ni) | Cobre (Cu)

Figura 22.4 Metales de transición de la primera serie.

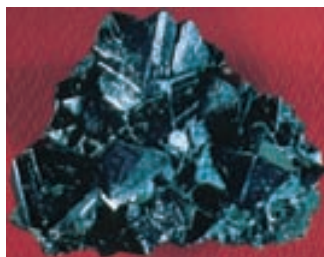



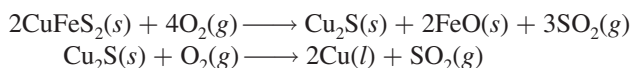
Figura 22.5 La mena de hierro magnetita, Fe_3O_4.

las reacciones mejor conocidas del hierro es la formación de herrumbre (vea la sección 19.7). Los dos estados de oxidación del hierro son +2 y +3. Entre los compuestos de hierro(II) figuran FeO (negro), $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (verde), $FeCl_2$ (amarillo) y FeS (negro). En presencia de oxígeno, los iones Fe^{2+} en disolución se oxidan rápidamente a iones Fe^{3+}. El óxido de hierro(III) es de color café rojizo, y el cloruro de hierro(III) es de color pardo oscuro.

Cobre

El cobre es un elemento escaso (un porcentaje de 6.8×10^{-3} en masa en la corteza terrestre), se encuentra en estado natural y combinado en minerales como la calcopirita ($CuFeS_2$) (figura 22.6). El metal, de color café rojizo, se obtiene por tostado del mineral para dar Cu_2S y luego el cobre metálico:

$$2CuFeS_2(s) + 4O_2(g) \longrightarrow Cu_2S(s) + 2FeO(s) + 3SO_2(g)$$
$$Cu_2S(s) + O_2(g) \longrightarrow 2Cu(l) + SO_2(g)$$

Figura 22.6 Calcopirita, $CuFeS_2$.

El cobre impuro se puede purificar por electrólisis (vea la sección 20.2). Después de la plata, que es muy costosa para utilizarse en gran escala, el cobre es el metal que tiene la mayor conductividad eléctrica. El cobre también es buen conductor de calor, y se utiliza en aleaciones, cables eléctricos, plomería (tuberías) y monedas.

El cobre reacciona sólo con ácido sulfúrico concentrado caliente y con ácido nítrico (vea la figura 21.7). Sus dos estados de oxidación importantes son +1 y +2. El primero es menos estable y se desproporciona o dismuta en disolución:

$$2Cu^{+}(ac) \longrightarrow Cu(s) + Cu^{2+}(ac)$$

Todos los compuestos de Cu(I) son diamagnéticos e incoloros, excepto el Cu_2O, que es rojo; los compuestos de Cu(II) son paramagnéticos y tienen color. El ion Cu^{2+} hidratado es azul. Algunos de los compuestos importantes de Cu(II) son el CuO (negro), $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (azul) y CuS (negro).

22.3 Compuestos de coordinación

Los metales de transición tienen una tendencia particular a formar iones complejos. Un ***compuesto de coordinación*** *por lo general consiste en un ion complejo y un contraión.* [Observe que algunos compuestos de coordinación, como el $Fe(CO)_5$, no contienen iones complejos.] Nuestro entendimiento acerca de la naturaleza de los compuestos de coordinación se debe al trabajo de Alfred Werner,[1] quien preparó y caracterizó muchos de ellos. En 1893, a la edad de 26 años, Werner propuso la teoría que hoy se conoce como *teoría de Werner de la coordinación*.

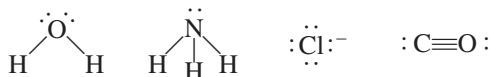
Recuerde que un ion complejo contiene un ion metálico central enlazado a uno o más iones o moléculas (vea sección 16.10).

Los químicos del siglo XIX estaban desconcertados por cierto tipo de reacciones que parecían contravenir la teoría de la valencia. Por ejemplo, las valencias de los elementos en el cloruro de cobalto(III) y en el amoniaco parecían estar satisfechas. Sin embargo, estas dos sustancias reaccionan y forman un compuesto estable que tiene la fórmula $CoCl_3 \cdot 6NH_3$. Para explicar este comportamiento, Werner postuló que la mayoría de los elementos presenta dos tipos de valencia: *una valencia primaria y una valencia secundaria*. El término actual para la valencia primaria corresponde al número de oxidación y la valencia secundaria equivale ahora al número de coordinación del elemento. De acuerdo con Werner, el cobalto tiene una valencia primaria de 3 y una valencia secundaria de 6 en el $CoCl_3 \cdot 6NH_3$.

En la actualidad se utiliza la fórmula $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ para indicar que el átomo de cobalto y las moléculas de amoniaco forman un ion complejo; los iones cloruro no forman parte del complejo, pero se unen a él por fuerzas de tipo iónico. La mayor parte de los metales que hay en los compuestos de coordinación son metales de transición.

Las moléculas o iones que rodean el metal en un ion complejo se denominan ***ligantes*** (tabla 22.3). Las interacciones que existen entre el átomo de un metal y los ligantes se pueden ver como reacciones ácido-base de Lewis. Como vimos en la sección 15.12, una base de Lewis es una sustancia capaz de donar uno o más pares de electrones. Cada ligante tiene al menos un par no compartido de electrones de valencia, como se muestra en los ejemplos siguientes:

Los ligantes actúan como bases de Lewis al donar electrones a los metales, que a su vez actúan como ácidos de Lewis.

$$H_2\ddot{O}: \qquad :NH_3 \qquad :\ddot{Cl}:^- \qquad :C{\equiv}O:$$

Por consiguiente, los ligantes funcionan como bases de Lewis. Por otra parte, el átomo de un metal de transición (en su estado neutro o con carga positiva) actúa como ácido de Lewis al aceptar (y compartir) pares de electrones de las bases de Lewis. De esta manera, los enlaces metal-ligante casi siempre son enlaces covalentes coordinados (vea la sección 9.9).

[1] Alfred Werner (1866-1919). Químico suizo. Werner comenzó como químico orgánico, pero más tarde se interesó en la química de coordinación. Debido a su teoría de compuestos de coordinación, se le otorgó el premio Nobel de Química en 1913.

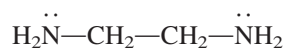
TABLA 22.3 Algunos ligantes comunes

Nombre	Estructura
	Ligantes monodentados
Amoniaco	$H-\ddot{N}(H)-H$
Monóxido de carbono	$:C\equiv O:$
Ion cloruro	$:\ddot{Cl}:^-$
Ion cianuro	$[:C\equiv N:]^-$
Ion tiocianato	$[:\ddot{S}-C\equiv N:]^-$
Agua	$H-\ddot{O}-H$
	Ligantes bidentados
Etilendiamina	$H_2\ddot{N}-CH_2-CH_2-\ddot{N}H_2$
Ion oxalato	$[(O)(O=)C-C(=O)(O)]^{2-}$
	Ligante polidentado
Ion etilendiaminotetraacetato (EDTA)	$[(^-OOC-CH_2)_2\ddot{N}-CH_2-CH_2-\ddot{N}(CH_2-COO^-)_2]^{4-}$

En una red cristalina, el número de coordinación de un átomo (o ion) se define como el número de átomos (o iones) que rodean el átomo (o ion).

El átomo de un ligante que se encuentra unido directamente al átomo del metal se llama ***átomo donador***. Por ejemplo, el nitrógeno es el átomo donador en el ion complejo $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. El ***número de coordinación*** en los compuestos de coordinación se define como *el número de átomos donadores que rodean el átomo del metal central en un ion complejo*. Por ejemplo, el número de coordinación del ion Ag^+ en el complejo $[Ag(NH_3)_2]^+$ es 2; el de Cu^{2+} en $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ es 4, y el de Fe^{3+} en $[Fe(CN)_6]^{3-}$ es 6. Los números de coordinación más comunes son 4 y 6, pero también hay de 2 y 5.

Según el número de átomos donadores presentes, los ligantes se clasifican en *monodentados, bidentados* o *polidentados* (vea la tabla 22.3). El H_2O y el NH_3 son ligantes monodentados, ya que tienen sólo un átomo donador. La etilendiamina (que se abrevia “en”) es un ligante bidentado:

$$H_2\ddot{N}-CH_2-CH_2-\ddot{N}H_2$$

Los dos átomos de nitrógeno pueden coordinarse con un átomo metálico, como se observa en la figura 22.7.

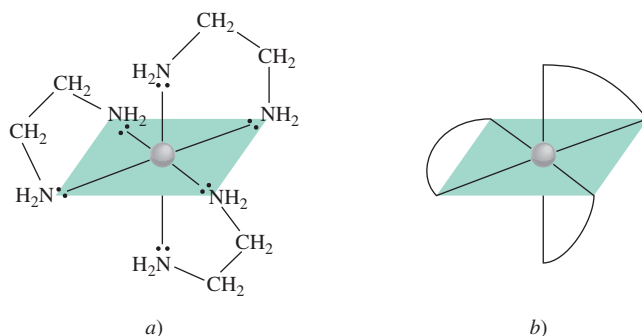



Figura 22.7 *a*) Estructura de un catión complejo metal-etilendiamina, como $[Co(en)_3]^{2+}$. Cada molécula de etilendiamina posee dos átomos de N donadores y por tanto es un ligante bidentado. *b*) Estructura simplificada del mismo catión complejo.

Los ligantes bidentados y polidentados también se conocen como ***agentes quelantes*** debido a *su capacidad para unirse al átomo de un metal como una pinza* (del griego *chele*, que significa pinza). El ion etilendiaminotetraacetato (EDTA) es un ligante polidentado que sirve como antídoto en el envenenamiento por metales (figura 22.8). Los seis átomos donadores del EDTA le permiten formar un ion complejo muy estable con el plomo. En esta forma, el metal se elimina de la sangre y de los tejidos y es expulsado del cuerpo. El EDTA también se utiliza para limpiar metales radiactivos derramados.

Revisión de conceptos

¿Cuál es la diferencia entre estos dos compuestos?: $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ y $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$.

Números de oxidación de los metales en los compuestos de coordinación

Otra propiedad importante de los compuestos de coordinación es el número de oxidación del átomo metálico central. La carga neta de un ion complejo es la suma de las cargas de este átomo y de los ligantes que lo rodean. En el ion $[PtCl_6]^{2-}$, por ejemplo, cada ion cloruro tiene número de oxidación de –1, así que el número de oxidación del Pt debe ser +4. Si los ligantes no llevan carga neta, el número de oxidación del metal es igual a la carga del ion

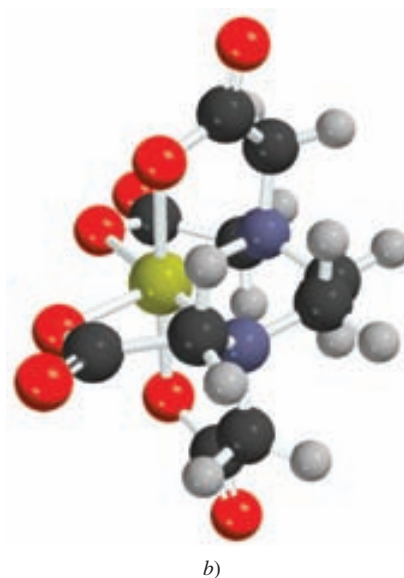
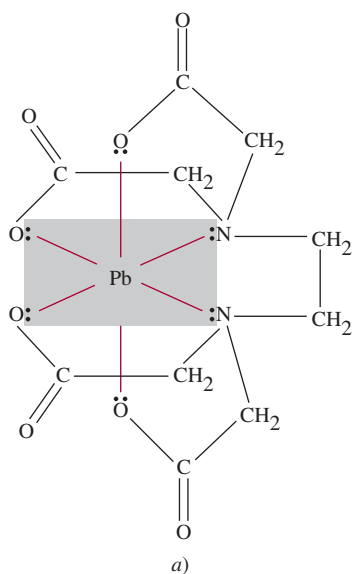



Figura 22.8 *a*) Complejo EDTA de plomo. El complejo posee una carga neta de –2 debido a que cada átomo de O donador tiene una carga negativa y el ion plomo aporta dos cargas positivas. Sólo se muestran los pares libres que participan en el enlace. Observe la geometría octaédrica alrededor del ion.

complejo; así, en el $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ cada NH_3 es neutro, de modo que el número de oxidación del Cu es +2.

En el ejemplo 22.1 se muestra el procedimiento para estimar los números de oxidación de los metales en los compuestos de coordinación.

EJEMPLO 22.1

Determine el número de oxidación del átomo metálico central en cada uno de los compuestos siguientes: *a*) $[Ru(NH_3)_5(H_2O)]Cl_2$, *b*) $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$, *c*) $[Fe(CO)_5]$, *d*) $K_4[Fe(CN)_6]$.

Estrategia El número de oxidación del átomo metálico es igual a su carga. Primero examinamos el catión o anión que balancee eléctricamente el ion complejo. Este paso da el valor de la carga del ion complejo. Luego, a partir de la naturaleza de los ligantes (especies con carga o neutras) podemos deducir la carga neta del metal y por tanto el número de oxidación.

Solución *a*) Tanto el NH_3 como el H_2O son especies neutras. Cada ion cloruro lleva una carga de –1, y hay dos iones Cl^-, así que el número de oxidación del Ru debe ser +2.

b) Cada ion nitrato tiene una carga de –1; por tanto, el catión debe ser $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$. Como el NH_3 es neutro, el número de oxidación del Cr es +3.

c) El CO es una especie neutra; por tanto, el número de oxidación del Fe es cero.

d) Cada ion potasio tiene una carga de +1; por consiguiente, el anión es $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Sabemos que cada grupo cianuro lleva una carga de –1, así que el Fe debe tener un número de oxidación de +2.

Problemas similares: 22.13, 22.14.

Ejercicio de práctica Escriba los números de oxidación de los metales en el compuesto $K[Au(OH)_4]$.

Nomenclatura de los compuestos de coordinación

Una vez analizados los diversos tipos de ligantes y los números de oxidación de los metales, el siguiente paso es aprender a nombrar los compuestos de coordinación. Las reglas para nombrarlos son las siguientes:

1. El anión se menciona antes que el catión, como en otros compuestos iónicos. La regla se mantiene sin importar si el ion complejo lleva una carga neta positiva o negativa. Por ejemplo, en los compuestos $K_3[Fe(CN)_6]$ y $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$, nombramos en segunda instancia los cationes K^+ y $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$, respectivamente.
2. En un ion complejo, primero se nombran los ligantes, en orden alfabético, y al final el ion metálico.
3. Los nombres de los ligantes aniónicos terminan con la letra *o*, en tanto que un ligante neutro por lo regular suele tomar el nombre de la molécula. Las excepciones son H_2O (acuo), CO (carbonil) y NH_3 (amino). En la tabla 22.4 se enumeran algunos ligantes comunes.
4. Cuando hay más de un ligante de un tipo determinado, se nombran con los prefijos griegos *di-, tri-, tetra-, penta-* y *hexa-*. Así, los ligantes del catión $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ son "tetraaminodicloro". (Observe que los prefijos se ignoran cuando los ligantes se ordenan alfabéticamente.) Si el ligante por sí mismo posee un prefijo griego, utilizamos los prefijos *bis* (2), *tris* (3) y *tetrakis* (4) para indicar el número de ligantes presentes. Por ejemplo, el ligante etilendiamino ya contiene el prefijo *di*; por tanto, si están presentes dos de estos ligantes, el nombre correspondiente es *bis(etilendiamino).*
5. El número de oxidación del metal se escribe con números romanos después del nombre del metal. Por ejemplo, el número romano III indica que el estado de oxidación del cromo es +3 en el compuesto $[Cr(NH_3)_4Cl_2]^+$, que se llama ion tetraaminodiclorocromo(III).

TABLA 22.4 Nombres de los ligantes comunes en compuestos de coordinación

Ligante	Nombre del ligante en el compuesto de coordinación
Bromuro, Br^-	Bromo
Cloruro, Cl^-	Cloro
Cianuro, CN^-	Ciano
Hidroxilo, OH^-	Hidroxo
Óxido, O^{2-}	Oxo
Carbonato, CO_3^{2-}	Carbonato
Nitrito, NO_2^-	Nitro
Oxalato, $C_2O_4^{2-}$	Oxalato
Amoniaco, NH_3	Amino
Monóxido de carbono, CO	Carbonil
Agua, H_2O	Acuo
Etilendiamina	Etilendiamino
Etilendiaminotetraacetato	Etilendiaminotetraacetato

6. Si el complejo es un anión, su nombre termina en *-ato*. Por ejemplo, en $K_4[Fe(CN)_6]$ el anión $[Fe(CN)_6]^{4-}$ se denomina ion hexacianoferrato(II). Note que el número romano II indica el estado de oxidación del hierro. En la tabla 22.5 se dan los nombres de varios aniones que contienen átomos metálicos.

En los ejemplos 22.2 y 22.3 se aplica la nomenclatura de los compuestos de coordinación.

TABLA 22.5 Nombres de los aniones que contienen átomos metálicos

Metal	Nombre del metal en el complejo aniónico
Aluminio	Aluminato
Cromo	Cromato
Cobalto	Cobaltato
Cobre	Cuprato
Oro	Aurato
Hierro	Ferrato
Plomo	Plumbato
Manganeso	Manganato
Molibdeno	Molibdato
Níquel	Niquelato
Plata	Argentato
Estaño	Estanato
Tungsteno	Tungstato
Zinc	Zincato

EJEMPLO 22.2

Escriba los nombres sistemáticos de los compuestos siguientes: *a*) $Ni(CO)_4$, *b*) $NaAuF_4$, *c*) $K_3[Fe(CN)_6]$, *d*) $[Cr(en)_3]Cl_3$.

Estrategia Seguimos el procedimiento anterior para la nomenclatura de compuestos de coordinación y recurrimos a las tablas 22.4 y 22.5 para los nombres de ligantes y aniones que contienen átomos metálicos.

Solución *a*) Los ligantes CO son especies neutras y por tanto el átomo de níquel no lleva carga neta, así que el compuesto se llama tetracarbonilníquel(0), o más común, tetracarbonilo de níquel.

b) El catión de sodio tiene una carga positiva; por tanto, el anión complejo tiene una carga negativa (AuF_4^-). Cada ion fluoruro tiene una carga negativa, de manera que el número de oxidación del oro debe ser +3 (para que arroje una carga negativa neta). El compuesto se denomina tetrafluoroaurato(III) de sodio.

c) El ion complejo es el anión y lleva tres cargas negativas debido a que cada ion de potasio soporta una carga de +1. Al observar $[Fe(CN)_6]^{3-}$, vemos que el número de oxidación del Fe debe ser +3 debido a que cada ion de cianuro soporta una carga de –1 (–6 total). El compuesto es el hexacianoferrato(III) de potasio, que se conoce más a menudo como ferricianuro de potasio.

(*continúa*)

d) Como señalamos antes, *en* es la abreviatura para el ligante etilendiamino. Como hay tres iones cloruro cada uno con una carga de –1, el catión es $[Cr(en)_3]^{3+}$. Los ligantes *en* son neutros, así que el número de oxidación de Cr debe ser de +3. Como en el compuesto hay tres de estos grupos y el nombre del ligante ya tiene el prefijo *di* (regla 4), el nombre del compuesto es cloruro de *tris*(etilendiamino)cromo(III).

Problemas similares: 22.15, 22.16.

Ejercicio de práctica ¿Cuál es el nombre sistemático del complejo $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$?

EJEMPLO 22.3

Escriba las fórmulas de los compuestos siguientes: *a*) cloruro de pentaaminoclorocobalto(III), *b*) Nitrato de diclorobis(etilendiamino)platino(IV), *c*) hexanitrocobaltato(III) de sodio.

Estrategia Seguimos el procedimiento anterior y consultamos las tablas 22.4 y 22.5 para los nombres de los ligantes y aniones que contienen átomos metálicos.

Solución *a*) El catión complejo tiene cinco grupos NH_3, un ion cloruro y un ion cobalto con número de oxidación +3. La carga neta del catión debe ser +2, $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$; así que la fórmula del compuesto es $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$.

b) En el catión complejo hay dos iones cloruro (–1 cada uno), dos grupos *en* (neutros) y un ion Pt con un número de oxidación +4; por tanto, la carga neta del catión debe ser +2, $[Pt(en)_2Cl_2]^{2+}$. Se necesitan dos iones nitrato para balancear la carga +2 del catión complejo. Por tanto, la fórmula del compuesto es $[Pt(en)_2Cl_2](NO_3)_2$.

c) El anión complejo tiene seis grupos nitro (–1 cada uno) y un ion cobalto con número de oxidación de +3. La carga neta del anión complejo debe ser –3, $[Co(NO_2)_6]^{3-}$. Por tanto, se necesitan tres cationes de sodio para balancear la carga –3 del anión complejo, así que la fórmula del compuesto es $Na_3[Co(NO_2)_6]$.

Problemas similares: 22.17, 22.18.

Ejercicio de práctica Escriba la fórmula del siguiente compuesto: sulfato de *tris*(etilendiamino)cobalto(III).

22.4 Estructura de los compuestos de coordinación

Al estudiar la geometría de los compuestos de coordinación, a menudo se encuentra que existen varias maneras de acomodar los ligantes alrededor del átomo central. Cada una de las estructuras tiene distintas propiedades físicas y químicas. En la figura 22.9 se muestran cuatro formas geométricas diferentes para los átomos metálicos con ligantes monodentados. En estos diagramas se aprecia que la estructura y el número de coordinación del átomo metálico se relacionan entre sí del modo siguiente:

Número de coordinación	Estructura
2	Lineal
4	Tetraédrica o plana cuadrada
6	Octaédrica

Los ***estereoisómeros*** son *compuestos que están formados por el mismo tipo y número de átomos unidos en la misma secuencia, pero con distinta disposición espacial*. Existen dos tipos de estereoisómeros: los isómeros geométricos y los isómeros ópticos. Los compuestos de coordinación pueden exhibir uno o ambos tipos de isomería; sin embargo, muchos de ellos no tienen estereoisómeros.

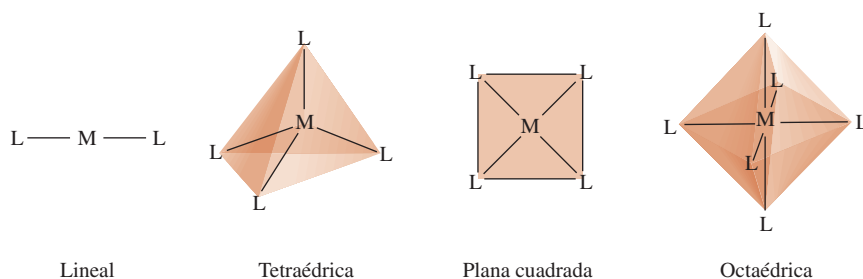



Figura 22.9 Geometrías comunes de iones complejos. En cada caso, M es un metal y L es un ligante monodentado.

Isómeros geométricos

Los ***isómeros geométricos*** son *estereoisómeros que no pueden convertirse uno en otro sin que se rompa un enlace químico*. Estos isómeros se presentan en pares. Para diferenciar los isómeros geométricos en un compuesto, se utilizan los términos "*cis*" y "*trans*". *Cis* significa que dos átomos particulares (o grupos de átomos) son adyacentes, y *trans* significa que los átomos (o grupos de átomos) están en lados opuestos en la fórmula estructural. Por lo general, los isómeros *cis* y *trans* de los compuestos de coordinación tienen colores, puntos de fusión, momento dipolar y reactividades químicas muy diferentes. En la figura 22.10 se muestran los isómeros *cis* y *trans* del diaminodicloroplatino(II). Observe que aunque los dos isómeros tienen el mismo tipo de enlaces (dos enlaces Pt—N y dos enlaces Pt—Cl), su disposición espacial es diferente. Otro ejemplo es el ion tetraaminodiclorocobalto(III), que se muestra en la figura 22.11.

(Izquierda) cloruro de *cis*-tetraaminodicloro-cobalto(III); (derecha) *trans*-tetraaminodiclorocobalto(III).

Isómeros ópticos

Los ***isómeros ópticos*** son *imágenes especulares que no se pueden superponer*. (Se dice que la imagen del isómero se "superpone" cuando una estructura se coloca sobre la otra y coinciden las posiciones de todos los átomos.) Igual que los isómeros geométricos, los isómeros ópticos vienen en pares. Sin embargo, los isómeros ópticos de un compuesto tienen propiedades físicas y químicas *idénticas*, como puntos de fusión y de ebullición, momento dipolar y reactividad química hacia las moléculas que por sí mismas no son isómeros ópticos. Los isómeros ópticos se distinguen entre sí por el tipo de interacción con la luz polarizada en un plano, como veremos más adelante.

La relación estructural entre dos isómeros ópticos es análoga a la relación entre la mano derecha y la izquierda. Si la mano izquierda se pone frente al espejo, se refleja la imagen de la mano derecha (figura 22.12). Decimos entonces que la mano derecha y la izquierda son imágenes especulares una de la otra. Sin embargo, no se pueden superponer, porque al colocar la mano izquierda sobre la derecha (con las palmas hacia abajo), no coinciden.

La figura 22.13 muestra los isómeros *cis* y *trans* del ion diclorobis(etilendiamino)cobalto(III) y sus imágenes. Si examinamos con cuidado, apreciamos que el isómero *trans* y su imagen especular se pueden superponer, mas no el isómero *cis* y su imagen especular. Por consiguiente, el isómero *cis* y su imagen especular son isómeros ópticos.

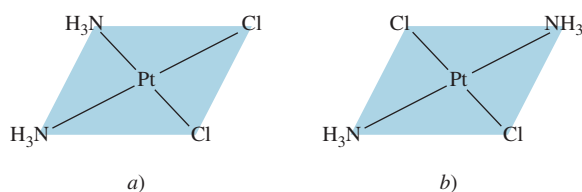



Figura 22.10 Isómeros: *a*) *cis* y *b*) *trans* del diaminodicloroplatino(II). Observe que los dos átomos de Cl son adyacentes entre sí en el isómero *cis* y se cruzan diagonalmente en el isómero *trans*.

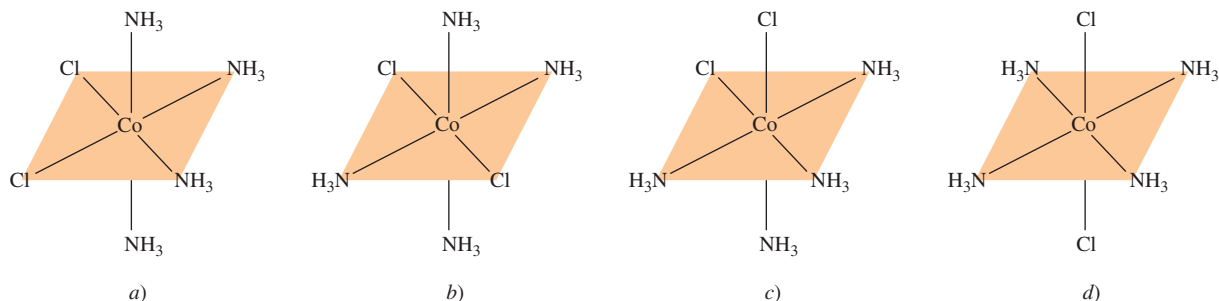



Figura 22.11 Isómeros *a*) *cis* y *b*) *trans* del ion tetraminodiclorocobalto(III), $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$. La estructura que se muestra en *c*) se puede generar al rotar la *a*), y la estructura mostrada en *d*) se puede generar al rotar la *b*). El ion tiene sólo dos isómeros geométricos: *a*) [o *c*)] y *b*) [o *d*)].

Los isómeros ópticos se describen como ***quirales*** (término que deriva de la palabra griega "mano") porque, así como las manos, las moléculas quirales no se pueden superponer. Los isómeros que se pueden superponer con sus imágenes especulares se conocen como *aquirales*. Las moléculas quirales tienen una función fundamental en las reacciones enzimáticas de los sistemas biológicos; muchas moléculas de fármacos son quirales, y es interesante observar que sólo uno de los isómeros quirales de un par sea biológicamente efectivo.

Se dice que las moléculas quirales son ópticamente activas por su capacidad de rotar el plano de polarización de la luz polarizada cuando pasa a través de estas moléculas. A diferencia de la luz ordinaria, que vibra en todas direcciones, *la luz polarizada en un plano* vibra en un solo plano. *Para medir la rotación de la luz polarizada por los isómeros ópticos* se utiliza un ***polarímetro*** (figura 22.14); en el que primero se dirige un haz de luz no polarizada a través de una lámina Polaroid llamada polarizador, y luego pasa por un tubo de muestra que contiene la disolución de un compuesto quiral ópticamente activo. Cuando la luz polarizada pasa por el tubo de muestra, su plano de polarización gira a la derecha o a la izquierda. La rotación se puede medir de manera directa si se gira el analizador en la dirección apropiada hasta que se transmita la mínima cantidad de luz (figura 22.15). Si el plano de polarización gira hacia la derecha, se dice que el isómero es *dextrógiro* o *dextrorrotatorio (d)*; si lo hace hacia la izquierda, se dice que es *levógiro* o *levorrotatorio (l)*. *Los isómeros* d *y* l *de una sustancia quiral se llaman* ***enantiómeros***, siempre giran la luz en la misma cantidad, pero en dirección opuesta. Así, en *una mezcla equimolar de dos enantiómeros*, llamada ***mezcla racémica***, la rotación neta es cero.

Las láminas Polaroid se usan para hacer vidrios Polaroid.

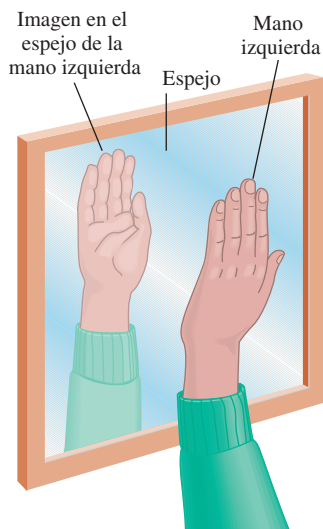



Figura 22.12 La mano izquierda y su imagen especular, la cual se ve igual que la mano derecha.

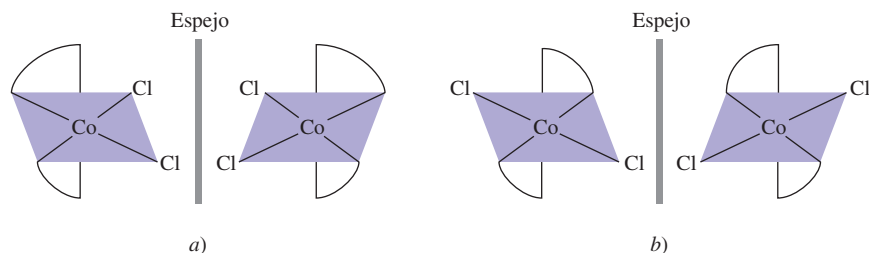



Figura 22.13 Los isómeros *a*) *cis* y *b*) *trans* del ion diclorobis(etilendiamino)cobalto(III) y sus imágenes en el espejo. Si se pudiera girar la imagen del espejo en *b*) 90° en sentido en el que giran las manecillas del reloj respecto de la posición vertical, y colocar el ion sobre el isómero *trans*, se encontraría que las dos se pueden superponer. Sin importar cómo gire el isómero *cis* y su imagen en el espejo en *a*), no se podrán superponer entre sí.

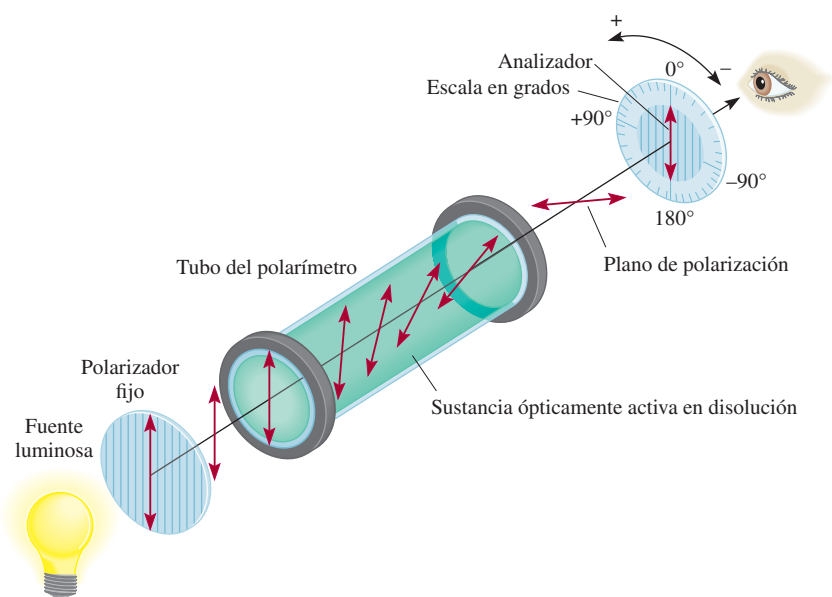



Figura 22.14 Operación de un polarímetro. En primer lugar, se llena el tubo con un compuesto aquiral. El analizador es girado de manera que su plano de polarización sea perpendicular al del polarizador. Bajo estas condiciones, la luz no llega al observador. A continuación se coloca un compuesto quiral en el tubo como se muestra. El plano de polarización de la luz polarizada sufre una rotación a medida que viaja a través del tubo, por lo que ahora algo de la luz llegará al observador. De esta manera, el ángulo de rotación se puede medir entonces girando el analizador (ya sea hacia la izquierda o a la derecha) hasta que nuevamente no llegue luz al observador.

Figura 22.15 Con una lámina Polaroid sobre una foto, la luz pasa a través de ella. Con una segunda lámina de Polaroid colocada sobre la primera de manera que los ejes de polarización de las láminas sean perpendiculares, muy poca o nada de luz las atraviesa. Si los ejes de polarización de ambas láminas fueran paralelos, la luz las atravesaría.

22.5 El enlace en los compuestos de coordinación: teoría de campo cristalino

Una teoría satisfactoria del enlace en los compuestos de coordinación debe explicar propiedades como el color y el magnetismo, así como la estereoquímica y la fuerza de enlace. A la fecha, ninguna teoría explica por sí sola todas estas propiedades; más bien se han empleado diversos enfoques para describir las propiedades de los complejos de los metales de transición. En esta sección sólo analizaremos uno de ellos, la teoría de campo cristalino, debido a que explica las propiedades magnéticas y de color de muchos compuestos de coordinación.

Para comenzar el estudio de la teoría de campo cristalino, haremos una descripción del caso más sencillo: los iones complejos que tienen geometría octaédrica; después la aplicaremos a los complejos tetraédricos y a los planos cuadrados.

Desdoblamiento del campo cristalino en los complejos octaédricos

El nombre “campo cristalino” está asociado a la teoría utilizada para explicar las propiedades de los materiales cristalinos sólidos. Se usa la misma teoría para estudiar los compuestos de coordinación.

La teoría de campo cristalino explica la formación de enlaces en los iones complejos en función de fuerzas puramente electrostáticas. En un ion complejo tienen lugar dos tipos de interacciones electrostáticas. Una es la atracción entre el ion metálico positivo y el ligante con carga negativa o el extremo con carga negativa de un ligante polar. Ésta es la fuerza que une a los ligantes con el metal. El otro tipo de interacción es la repulsión electrostática entre los pares libres de electrones de los ligantes y los electrones de los orbitales *d* de los metales.

Como estudiamos en el capítulo 7, los orbitales *d* tienen diferentes orientaciones, pero todos tienen la misma energía cuando no hay perturbación externa. En un complejo octaédrico, el átomo metálico central se rodea de seis pares de electrones libres (de los seis ligantes), así que los cinco orbitales *d* experimentan repulsión electrostática. El grado de repulsión dependerá de la orientación del orbital *d* que esté implicado. Por ejemplo, los lóbulos del orbital $d_{x^2-y^2}$ de la figura 22.16 apuntan hacia los vértices del octaedro a lo largo de los ejes *x* y *y*, donde se encuentran los pares libres de electrones de los ligantes. Así, el electrón que resida en este orbital experimentará mayor repulsión hacia éstos que la que tendría un electrón, por ejemplo, en un orbital d_{xy}. Debido a esto, la energía del orbital $d_{x^2-y^2}$ aumenta respecto de la energía de los orbitales d_{xy}, d_{yz} y d_{xz}. La energía del orbital d_{z^2} también es mayor porque sus lóbulos apuntan hacia los ligantes a lo largo del eje *z*.

Como consecuencia de estas interacciones metal-ligante, los cinco orbitales *d* del complejo octaédrico se separan en dos conjuntos de niveles de energía: uno superior, con dos orbitales que tienen la misma energía ($d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2}), y otro de menor energía con tres orbitales de la misma energía (d_{xy}, d_{yz} y d_{xz}), como se muestra en la figura 22.17. *La diferencia de energía entre dos conjuntos de orbitales* d *de un átomo metálico en presencia de ligantes* se conoce como ***desdoblamiento del campo cristalino (Δ)***. La magnitud de **Δ** depende del metal y de la naturaleza de los ligantes, e influye directamente en el color y las propiedades magnéticas de los iones complejos.

Figura 22.16 Los cinco orbitales *d* en un ambiente octaédrico. El átomo (o ion) metálico se encuentra al centro del octaedro, y los seis pares de electrones libres en los átomos donadores de los ligantes se encuentran en los vértices.

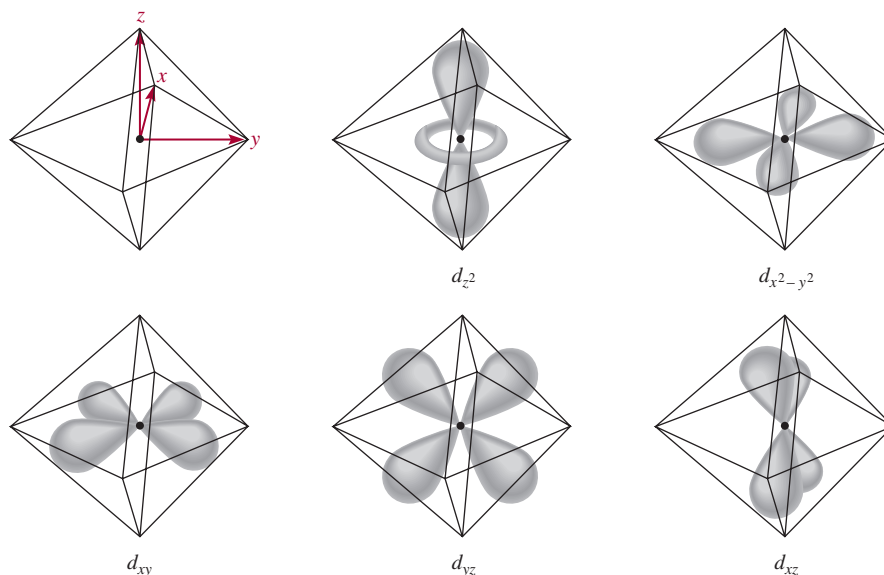
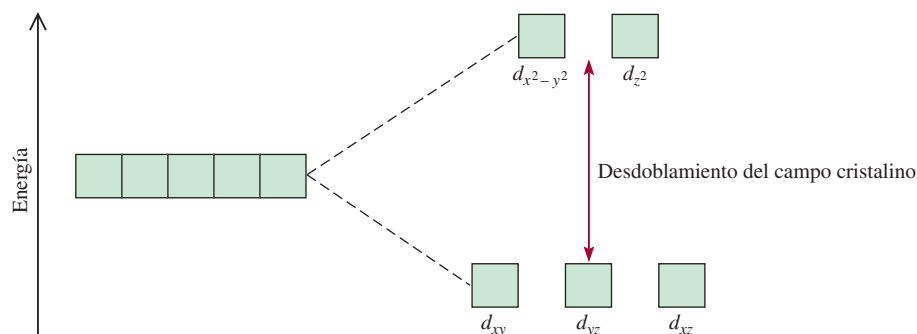



Figura 22.17 Desdoblamiento del campo cristalino entre los orbitales *d* en un complejo octaédrico.

El color

En el capítulo 7 vimos que la luz blanca, como la luz solar, es una combinación de todos los colores. Una sustancia aparece de color negro si absorbe toda la luz visible que incide en ella. Si no la absorbe, aparece blanca o incolora. Un objeto se ve de color verde si absorbe toda la luz pero refleja el componente verde. Un objeto también se ve verde si refleja todos los colores, excepto el rojo, que es el color *complementario* del verde (figura 22.18).

Lo que se describió acerca de la luz reflejada también se aplica a la luz transmitida (es decir, la luz que pasa a través del medio, como una disolución). Por ejemplo, el ion cúprico hidratado $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ absorbe luz en la región anaranjada del espectro y, por tanto, la disolución de $CuSO_4$ se ve de color azul. Recuerde del capítulo 7 que cuando la energía de un fotón es igual a la diferencia entre el estado fundamental y un estado excitado, se produce la absorción cuando el fotón choca con el átomo, ion o compuesto, y un electrón se promueve a un nivel de energía mayor. Con esto presente, es posible calcular el cambio de energía que resulta de la transición del electrón. La energía de un fotón, dada por la ecuación (7.2), es:

Figura 22.18 Círculo cromático con las longitudes de onda apropiadas. Un compuesto que absorbe en la región verde aparecerá rojo, el color complementario del verde.

$$E = h\nu$$

donde h es la constante de Planck (6.63×10^{-34} J · s) y ν es la frecuencia de la radiación, que para una longitud de onda de 600 nm es de 5.00×10^{14}/s. En este caso $E = \Delta$, así que

$$\begin{aligned}\Delta &= h\nu \\ &= (6.63 \times 10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s})(5.00 \times 10^{14}/\text{s}) \\ &= 3.32 \times 10^{-19}\ \text{J}\end{aligned}$$

(Observe que ésta es la energía que absorbe *un solo* ion.) Si la longitud de onda del fotón absorbido por un ion está fuera de la región visible, la luz transmitida se ve igual que la luz incidente (blanca) y el ion aparece incoloro.

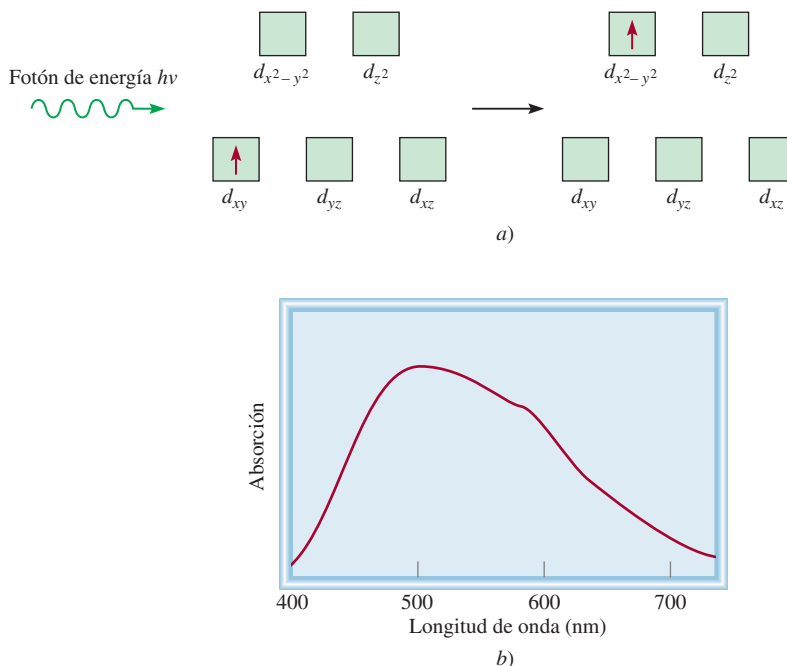
La manera más adecuada para medir el desdoblamiento del campo cristalino es utilizar los métodos espectroscópicos para determinar la longitud de onda a la cual se absorbe la luz. El ion $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ es un ejemplo sencillo porque el ion Ti^{3+} sólo tiene un electrón 3*d* (figura 22.19). El ion $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ absorbe luz en la región visible del espectro (figura 22.20), y la absorción es máxima a una longitud de onda de 498 nm [figura 22.19*b*)]. Con esta información es posible calcular el desdoblamiento del campo cristalino de la siguiente manera; primero escribimos:

Debe ocurrir una transición *d*-*d* para que un complejo de metales de transición muestre color. Por tanto, los iones con configuraciones electrónicas d^0 o d^{10} suelen ser incoloros.

$$\Delta = h\nu \qquad (22.1)$$

También:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

Figura 22.19 *a*) El proceso de absorción de fotones y *b*) una gráfica del espectro de absorción del $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. La energía del fotón entrante es igual al desdoblamiento del campo cristalino. El pico de absorción máxima en la región visible ocurre a 498 nm.

donde *c* es la velocidad de la luz y λ la longitud de onda. Por tanto,

La ecuación (7.3) muestra que $E = hc/\lambda$.

$$= \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.63 \times 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s})(3.00 \times 10^{-8}\ \text{m/s})}{(498\ \text{nm})(1 \times 10^{-9}\ \text{m/1nm})}$$
$$= 3.99 \times 10^{-19}\ \text{J}$$

Ésta es la energía necesaria para excitar *un* ion $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. Para expresar esta diferencia de energía en unidades adecuadas, como kilojoules por mol, escribimos

$$\begin{aligned}\Delta &= (3.99 \times 10^{-19}\ \text{J/iones})(6.02 \times 10^{23}\ \text{iones/mol})\\ &= 240\,000\ \text{J/mol}\\ &= 240\ \text{kJ/mol}\end{aligned}$$

Con los datos espectroscópicos de varios complejos que tienen el mismo ion metálico pero distintos ligantes, los químicos han calculado el desdoblamiento del campo cristalino para cada ligante y establecido una ***serie espectroquímica***, que es *una serie de ligantes ordenados por su capacidad creciente para desdoblar los niveles de energía de los orbitales* d:

El orden de la serie espectroquímica es el mismo sin importar cuál átomo (o ion) metálico esté presente.

$$I^- < Br^- < Cl^- < OH^- < F^- < H_2O < NH_3 < \text{en} < CN^- < CO$$

Figura 22.20 Colores de algunas disoluciones de iones de los metales de transición de la primera serie. De izquierda a derecha: Ti^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}. Los iones Sc^{3+} y V^{5+} son incoloros.

Estos ligantes se disponen en orden creciente del valor de Δ. El CO y el CN^- se conocen como *ligantes de campo fuerte o alto*, porque inducen un gran desdoblamiento de los niveles de energía de los orbitales *d*. Los iones halogenuro e hidroxilo son *ligantes de campo débil o bajo*, ya que desdoblan los orbitales *d* en menor grado.

Revisión de conceptos

El ion Cr^{3+} forma complejos octaédricos con dos ligantes neutros, X y Y. El color de CrX_6^{3+} es azul mientras que el de CrY_6^{3+} es amarillo. ¿Cuál es el ligante de campo más fuerte?

Propiedades magnéticas

La magnitud del desdoblamiento del campo cristalino también determina las propiedades magnéticas de un ion complejo. El ion $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, que sólo tiene un electrón *d*, siempre es paramagnético. Sin embargo, en un ion con varios electrones *d*, la situación no es tan clara. Considere los complejos octaédricos $[FeF_6]^{3-}$ y $[Fe(CN)_6]^{3-}$ (figura 22.21). La configuración electrónica del Fe^{3+} es $[Ar]3d^5$, y hay dos formas posibles de que se acomoden los cinco electrones *d* entre los orbitales *d*. De acuerdo con la regla de Hund (vea la sección 7.8), se alcanza la máxima estabilidad cuando los electrones ocupan cinco orbitales diferentes con espines paralelos. Pero esta distribución sólo se logra con un costo; dos de los cinco electrones deben promoverse a los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} de mayor energía. En cambio, si los cinco electrones entran en los orbitales d_{xy}, d_{yz} y d_{xz}, no es necesario invertir esta energía. Según el principio de exclusión de Pauli (página 302), sólo habrá un electrón no apareado en este caso.

La figura 22.22 muestra la distribución de electrones entre los orbitales *d* que da lugar a complejos de alto y bajo espín. La distribución real de los electrones se determinará a partir de la estabilidad que se gana al tener el máximo de espines paralelos frente a la energía que se invierte para promover los electrones a los orbitales *d* de mayor energía. Como el ion F^- es un ligante de campo débil, los cinco electrones *d* entran a cinco orbitales *d* diferentes con espines paralelos para generar un complejo de alto espín (vea la figura 22.21). Por otro lado, el ion cianuro es un ligante de campo fuerte, así que para los cinco electrones, energéticamente es preferible ocupar los orbitales inferiores, lo que da lugar a un complejo de bajo espín. Los complejos de alto espín son más paramagnéticos que los de bajo espín.

Se puede conocer el número real de electrones no apareados (o espines) en un ion complejo mediante mediciones magnéticas. Por lo general, los resultados experimentales concuerdan con las predicciones que se basan en el desdoblamiento del campo cristalino. Sin embargo, la distinción entre un complejo de alto espín y uno de bajo espín sólo se puede hacer si el ion metálico contiene más de tres y menos de ocho electrones *d*, como se indica en la figura 22.22.

Las propiedades magnéticas de un ion complejo dependen del número de electrones no apareados presentes.

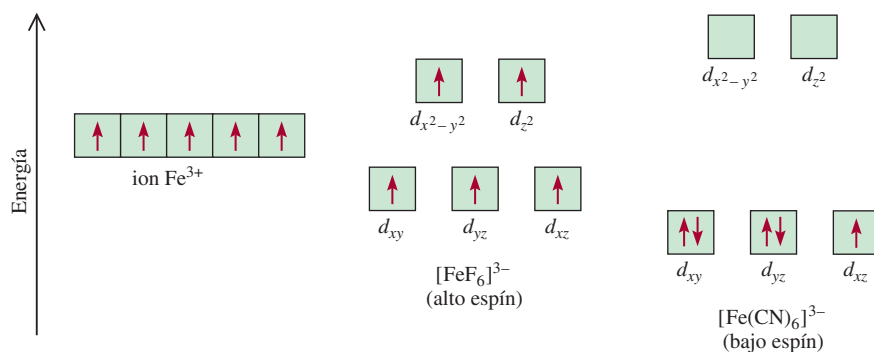
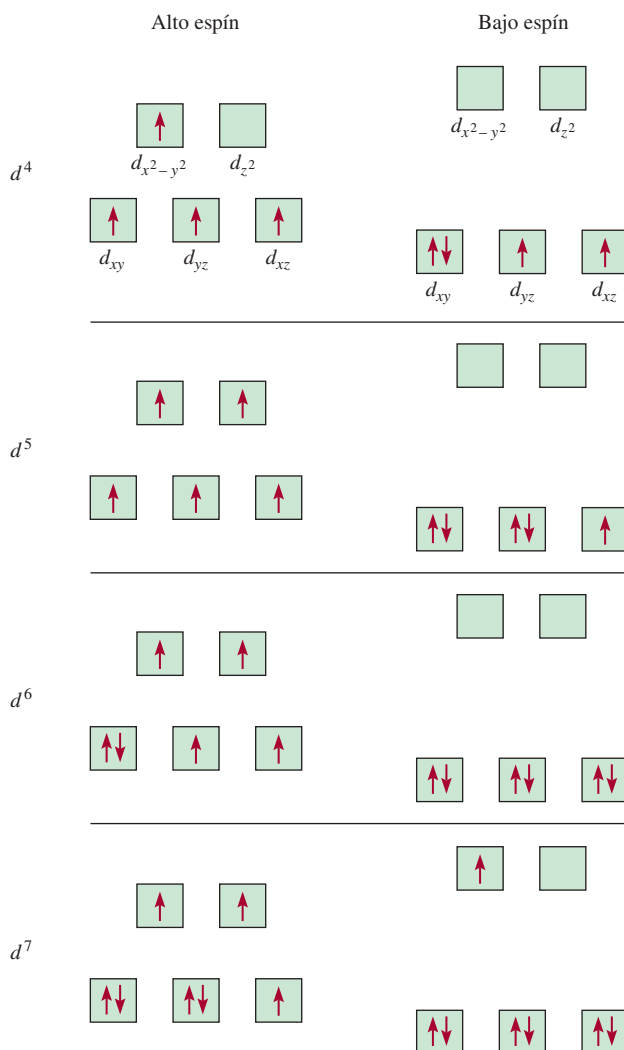



Figura 22.21 Diagramas de niveles de energía para el ion Fe^{3+} y para los iones complejos $[FeF_6]^{3-}$ y $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

Figura 22.22 Diagramas de orbitales para los complejos octaédricos de alto espín y de bajo espín que corresponden a las configuraciones electrónicas d^4, d^5, d^6 y d^7. No se pueden hacer tales distinciones para d^1, d^2, d^3, d^8, d^9 y d^{10}.

EJEMPLO 22.4

Prediga el número de espines desapareados en el ion $[Cr(en)_3]^{2+}$.

Estrategia Las propiedades magnéticas de un ion complejo dependen de la fuerza de los ligantes. Los ligantes de campo fuerte, los cuales ocasionan un alto grado de desdoblamiento entre los niveles de energía del orbital *d*, dan como resultado complejos de bajo espín. Los ligantes de campo débil, los cuales ocasionan un pequeño grado de desdoblamiento entre los niveles de energía del orbital *d*, dan como resultado complejos de alto espín.

Solución La configuración electrónica del Cr^{2+} es $[Ar]3d^4$. Como *en* es un ligante de campo fuerte, cabría esperar que el ion $[Cr(en)_3]^{2+}$ fuese un complejo de bajo espín. De acuerdo con la figura 22.22, los cuatro electrones se acomodan en los orbitales *d* (d_{xy}, d_{yz} y d_{xz}) de menor energía, así que habrá un total de dos espines desapareados.

Problema similar: 22.35.

Ejercicio de práctica ¿Cuántos espines desapareados hay en $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$? (El H_2O es un ligante de campo débil.)

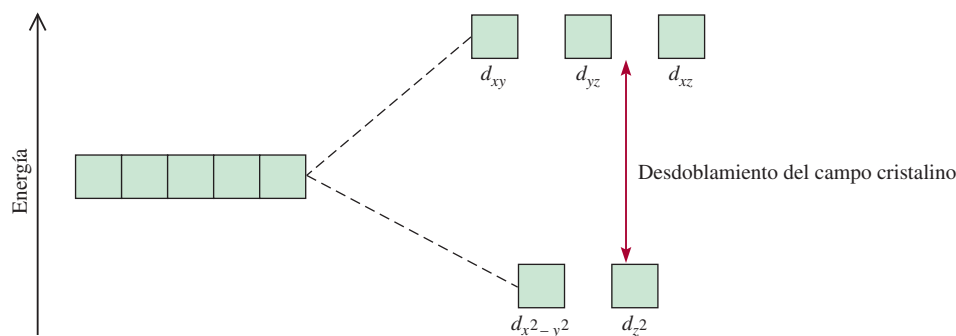



Figura 22.23 Desdoblamiento del campo cristalino entre orbitales *d* en un complejo tetraédrico.

Complejos tetraédricos y planos cuadrados

Hasta ahora hemos puesto énfasis en los complejos octaédricos. El desdoblamiento de los niveles de energía de los orbitales *d* en otros complejos, tetraédricos y planos cuadrados, también se explica de manera satisfactoria con la teoría de campo cristalino. De hecho, el patrón de desdoblamiento para un ion tetraédrico es exactamente opuesto al de un complejo octaédrico. En este caso, los orbitales d_{xy}, d_{yz} y d_{xz} están más cercanamente dirigidos hacia los ligantes, y por tanto tienen más energía que los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} (figura 22.23). La mayor parte de los complejos tetraédricos es de alto espín, y al parecer la estructura tetraédrica reduce la magnitud de las interacciones metal-ligante, que da como resultado un valor menor de Δ en comparación con los complejos octaédricos. Ésta es una suposición razonable si se considera que un complejo tetraédrico tiene un menor número de ligantes.

Como se aprecia en la figura 22.24, el patrón de desdoblamiento de los complejos planos cuadrados es el más complicado. Es claro que el orbital $d_{x^2-y^2}$ posee la energía más alta (como en el caso del octaedro), seguido del orbital d_{xy}. Sin embargo, no es posible determinar la posición relativa de los orbitales d_{z^2}, d_{xz} y d_{yz} por simple inspección, sino que debe calcularse.

22.6 Reacciones de los compuestos de coordinación

Los iones complejos experimentan reacciones de intercambio (o sustitución) de ligantes cuando están en disolución. Las rapideces de estas reacciones son muy variables, según la naturaleza del ion metálico y de los ligantes.

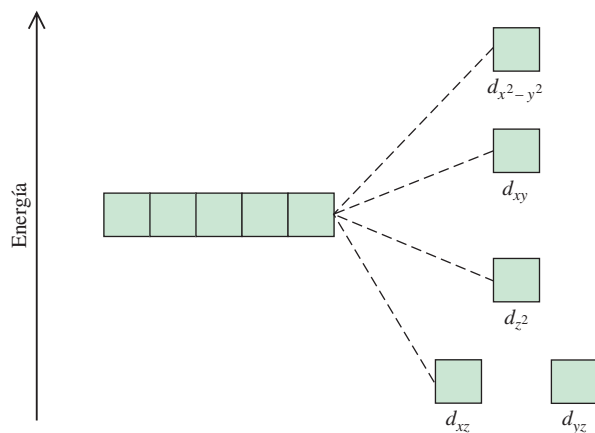
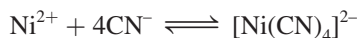



Figura 22.24 Diagrama de niveles de energía para un complejo plano cuadrado. Como hay más de dos niveles de energía, no es posible definir el desdoblamiento del campo cristalino como en el caso de los complejos octaédricos y tetraédricos.

Cuando se estudian las reacciones de intercambio de ligantes, conviene distinguir entre la estabilidad de un ion complejo y su tendencia a reaccionar, la cual llamamos *labilidad cinética*. La estabilidad en este contexto es una propiedad termodinámica, la cual se mide en función de la constante de formación K_f de la especie (vea la página 749). Por ejemplo, se dice que el ion complejo tetracianoniquelato(II) es estable porque tiene una constante de formación muy grande ($K_f \approx 1 \times 10^{30}$).

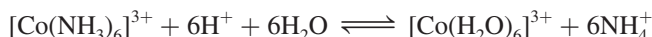
$$Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons [Ni(CN)_4]^{2-}$$

Utilizando iones cianuro marcados con el isótopo radiactivo carbono-14, los químicos han demostrado que el $[Ni(CN)_4]^{2-}$ experimenta un intercambio rápido de ligantes en disolución. En cuanto las especies se mezclan, se establece el siguiente equilibrio:

En el equilibrio, se presenta una distribución de los iones $*CN^-$ en el ion complejo.

$$[Ni(CN)_4]^{2-} + 4{*CN^-} \rightleftharpoons [Ni(*CN)_4]^{2-} + 4CN^-$$

donde el asterisco denota un átomo de ^{14}C. Los complejos como el ion tetracianoniquelato(II) se denominan ***complejos lábiles*** porque *experimentan reacciones rápidas de intercambio de ligantes*. Por consiguiente, una especie termodinámicamente estable, es decir, que tiene una constante de formación grande, no es necesariamente inerte. (En la sección 13.4 vimos que cuanto menor es la energía de activación, mayor será la constante de rapidez, y por tanto mayor la rapidez.)

El $Co[(NH_3)_6]^{3+}$ es un complejo termodinámicamente *inestable* en disolución ácida. La constante de equilibrio de la reacción siguiente es cercana a 1×10^{20}:

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + 6H^+ + 6H_2O \rightleftharpoons [Co(H_2O)_6]^{3+} + 6NH_4^+$$

Cuando se alcanza el equilibrio, la concentración del ion $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ es muy baja. Sin embargo, se necesitan varios días para que la reacción se complete debido a la escasa reactividad del ion $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. Así que éste es un ***complejo inerte****, un ion complejo que experimenta reacciones de intercambio muy lentas* (del orden de horas o incluso días). Este ejemplo muestra que una especie termodinámicamente inestable no necesariamente es reactiva. La rapidez de reacción está determinada por la energía de activación, que en este caso es alta.

La mayor parte de los iones complejos que contienen Co^{3+}, Cr^{3+} y Pt^{2+} son cinéticamente inertes. Como intercambian ligantes de manera muy lenta, se pueden estudiar con facilidad en disolución. Lo que se conoce acerca de los enlaces, estructuras e isomería de los compuestos de coordinación proviene, en gran medida, del estudio de estos compuestos.

22.7 Aplicaciones de los compuestos de coordinación

Los compuestos de coordinación se encuentran en los sistemas vivos; también tienen muchas aplicaciones en la industria, la medicina y el hogar. En este apartado y en la sección "Química en acción" de la página 976 se describen algunos ejemplos.

Metalurgia

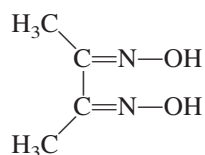
La extracción de plata y oro mediante la formación de complejos de cianuro (página 922) y la purificación de níquel (página 892) a través de la conversión del metal en el compuesto gaseoso $Ni(CO)_4$, son ejemplos típicos de la aplicación de los compuestos de coordinación en los procesos metalúrgicos.

Agentes quelantes terapéuticos

Antes mencionamos que el agente quelante EDTA se emplea en el tratamiento del envenenamiento con plomo. Algunos compuestos que contienen platino pueden ser eficaces para inhibir el crecimiento de células cancerosas. En la página 978 se describe un caso específico.

Análisis químico

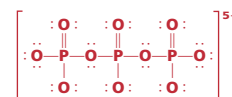
Aunque el EDTA tiene gran afinidad por numerosos iones metálicos (en especial por los iones con carga 2+ y 3+), otros quelatos tienen una mayor selectividad de unión. Por ejemplo, la dimetilglioxima,

$$\begin{array}{l} H_3C \\ \quad C{=}N{-}OH \\ \quad | \\ \quad C{=}N{-}OH \\ H_3C \end{array}$$

forma un sólido insoluble de color rojo ladrillo con el Ni^{2+} y un sólido amarillo brillante, también insoluble, con el Pd^{2+}. Estos colores característicos se utilizan en el análisis cualitativo para identificar el níquel y el paladio. Asimismo, con un análisis gravimétrico es posible determinar la cantidad de iones presentes (vea la sección 4.6) de la siguiente manera: a una disolución que contenga iones Ni^{2+} se le agrega un exceso de dimetilglioxima, con lo que se forma un precipitado rojo ladrillo. El precipitado se filtra, se seca y se pesa. Si se conoce la fórmula del complejo (figura 22.25), se puede calcular con facilidad la cantidad de níquel presente en la disolución original.

Suspensión acuosa del *bis*(dimetilglioximato)níquel(II).

Detergentes

La acción limpiadora de los jabones en el agua dura está limitada por la reacción de los iones Ca^{2+} en el agua con las moléculas de jabón, debido a que se forman sales insolubles o grumos. Este problema se resolvió a finales del decenio de 1940, cuando la industria de los detergentes introdujo un "suavizante" a base de tripolifosfato de sodio. El ion tripolifosfato es un quelante de Ca^{2+} eficaz debido a que forma complejos solubles estables con este ion. Sin embargo, como los fosfatos son nutrientes para las plantas, las aguas de desecho contaminadas con fosfatos promueven el crecimiento de algas en los ríos y lagos donde se descargan. Como consecuencia, disminuye la cantidad de oxígeno en el agua y mueren muchos organismos acuáticos. Para evitar este proceso conocido como *eutroficación*, muchos países prohibieron desde 1970 el uso de detergentes con fosfato, y los fabricantes tuvieron que cambiar la composición de sus productos para eliminar los fosfatos.

$[O{-}P(O)_2{-}O{-}P(O)_2{-}O{-}P(O)_2{-}O]^{5-}$

Ion tripolifosfato.

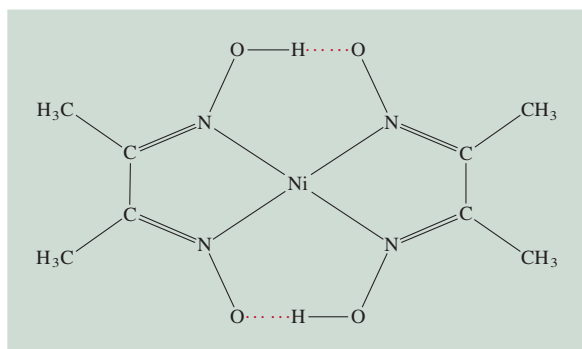



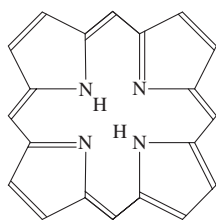
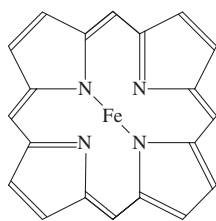
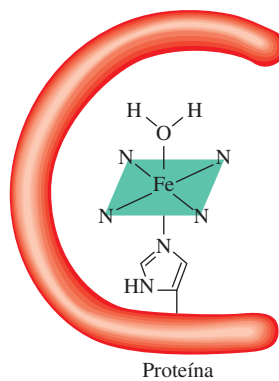
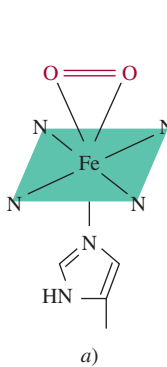
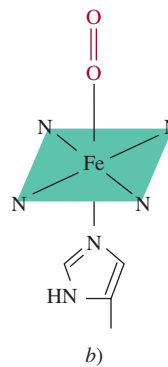
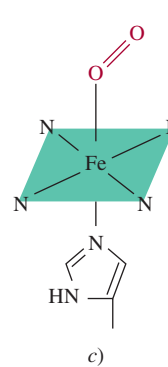
Figura 22.25 Estructura del dimetilglioximaníquel(II). Observe que la estructura general se halla estabilizada por los enlaces de hidrógeno.

QUÍMICA *en acción*

Compuestos de coordinación en los sistemas vivos

Los compuestos de coordinación desempeñan muchas funciones importantes en animales y plantas. Son esenciales en el almacenamiento y transportación de oxígeno, como agentes de transferencia de electrones, como catalizadores y en la fotosíntesis. Este ensayo se centrará en los compuestos de coordinación que contienen hierro y magnesio.

Quizá la hemoglobina haya sido la más estudiada de todas las proteínas debido a su función central como transportador de oxígeno para el proceso metabólico. La molécula contiene cuatro largas cadenas plegadas llamadas *subunidades.* La hemoglobina transporta oxígeno en la sangre desde los pulmones a los tejidos, donde entrega las moléculas de oxígeno a la mioglobina. La mioglobina, que está compuesta por sólo una unidad, almacena oxígeno para los procesos metabólicos en el músculo.

La molécula de porfina es parte importante de la estructura de la hemoglobina. En la coordinación con un metal, los iones H^+ que están ligados a dos de los cuatro átomos de nitrógeno en la porfina son desplazados. Los complejos derivados de la porfina se denominan *porfirinas*, y la combi-

Estructuras simplificadas de la molécula de porfina y el complejo Fe^{2+}-porfirina. Las líneas discontinuas representan los enlaces covalentes coordinados.

Grupo hemo en la hemoglobina. El ion Fe^{2+} está coordinado con los átomos de nitrógeno del grupo hemo. El ligante debajo de la porfirina es el grupo histidina, el cual está adherido a la proteína. El sexto ligante es una molécula de agua.

Hay tres posibles formas en las que el oxígeno molecular se enlaza con el grupo hemo de la hemoglobina. La estructura que se muestra en *a*) tendría un número de coordinación de 7, que se considera improbable para los complejos de Fe(II). A pesar de que la distribución en *b*) parece la más razonable, la evidencia apunta a que la estructura en *c*) es la correcta. La estructura mostrada en *c*) es la más probable.

Ecuación básica

$\Delta = h\nu$ (22.1) Cálculo del desdoblamiento de campo cristalino.

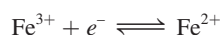
Resumen de conceptos

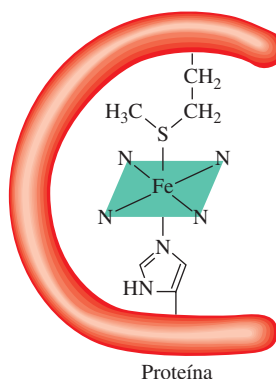
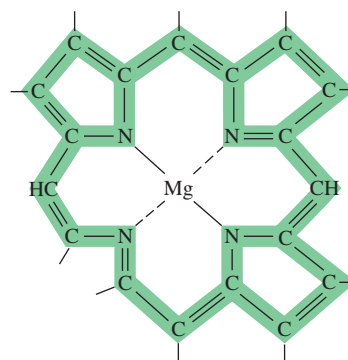
1. Por lo general, los metales de transición tienen los orbitales *d* incompletos y tienden a formar complejos. Los compuestos que contienen iones complejos se denominan compuestos de coordinación.
2. Los metales de transición de la primera serie (del escandio al cobre) son los metales de transición más comunes; sus propiedades químicas son características, en muchos aspectos, de todo el grupo.

nación hierro-porfirina se conoce como grupo *hemo*. El hierro en el grupo hemo tiene un número de oxidación de +2; está coordinado con los cuatro átomos de nitrógeno en el grupo porfina y también con un átomo donador de nitrógeno en un ligante que está unido a la proteína. El sexto ligante es una molécula de agua, la cual se une al ion Fe^{2+} del otro lado del anillo para completar el complejo octaédrico. Esta molécula de hemoglobina se denomina *desoxihemoglobina* e imparte un tinte azulado a la sangre venosa. El ligante agua se puede reemplazar con facilidad por el oxígeno molecular para formar la oxihemoglobina roja, que se encuentra en la sangre arterial. Cada subunidad contiene un grupo hemo, de manera que cada molécula de hemoglobina puede ligar hasta cuatro moléculas de O_2.

Hay tres estructuras posibles para la oxihemoglobina. Durante algunos años el arreglo exacto de una molécula de oxígeno relativa al grupo porfirina no fue claro. La mayor parte de la evidencia experimental sugiere que el enlace entre O y Fe se encuentra relativamente inclinado hacia el grupo hemo.

El grupo porfirina es un agente quelante muy efectivo y no es de sorprender que se encuentre en varios sistemas biológicos. El complejo hierro-hemo está presente en otra clase de proteínas, denominadas *citocromos*. El hierro forma un complejo octaédrico en estas proteínas, pero como los grupos histidina y metionina están firmemente unidos al ion metálico, no pueden ser desplazados por el oxígeno u otros ligantes. En vez de ello, los citocromos actúan como transportadores de electrones, los cuales son esenciales para los procesos metabólicos. En los citocromos, el hierro experimenta rápidas reacciones redox reversibles:

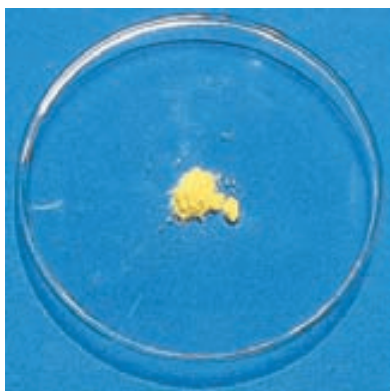
$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

las cuales están acopladas con la oxidación de moléculas orgánicas como los carbohidratos.

La molécula de clorofila, necesaria para la fotosíntesis en las plantas, también contiene el anillo de la porfirina, pero en este caso el ion metálico es Mg^{2+} en lugar de Fe^{2+}.

El grupo hemo en el citocromo c. Los ligantes arriba y abajo de la porfirina son el grupo metionina y el grupo histidina de la proteína, respectivamente.

Estructura de la porfirina en la clorofila. Las líneas discontinuas indican los enlaces covalentes coordinados. La porción de electrones deslocalizados de la molécula se muestra en color.

3. Los iones complejos se componen de un ion metálico rodeado por ligantes. Cada uno de los átomos donadores de los ligantes contribuye con un par de electrones para el ion metálico central en el complejo.
4. Los compuestos de coordinación pueden mostrar isomería óptica, geométrica o ambas.
5. La teoría de campo cristalino explica la formación de enlaces en los complejos en términos de interacciones electrostáticas. De acuerdo con esta teoría, en un complejo octaédrico los orbitales *d* se desdoblan en dos orbitales de alta energía y tres orbitales *d* de baja energía. La diferencia de energía entre estos dos conjuntos de orbitales *d* es el desdoblamiento del campo cristalino.
6. Los ligantes de campo fuerte inducen un gran desdoblamiento del campo cristalino, en tanto que los ligantes de campo débil provocan un desdoblamiento menor. Los espines electrónicos tienden a ser paralelos con ligantes de campo débil, y apareados con los ligantes de campo fuerte, donde se invierte más energía para promover los electrones a orbitales *d* superiores.
7. Los iones complejos experimentan reacciones de intercambio de ligantes en disolución.
8. Los compuestos de coordinación tienen muchas aplicaciones en distintas áreas, por ejemplo, como antídotos en el envenenamiento por metales y en el análisis químico.

QUÍMICA en acción

Cisplatino: el medicamento anticancerígeno

La suerte muchas veces desempeña un papel importante en los avances científicos; sin embargo, se necesita una persona alerta y bien capacitada para reconocer la importancia de un descubrimiento accidental y sacarle el mejor partido. Tal fue el caso en 1964 del biofísico Barnett Rosenberg y su grupo de investigación de la Michigan State University cuando estudiaban el efecto de un campo eléctrico sobre el crecimiento de las bacterias. El experimento consistió en suspender el cultivo bacteriano entre dos electrodos de platino y hacer pasar una corriente eléctrica a través de él. Para su sorpresa, encontraron que después de casi una hora las células bacterianas cesaron de dividirse. El grupo no tardó en determinar que una sustancia con contenido de platino extraída del cultivo bacterial inhibió la división celular.

El cisplatino, compuesto amarillo brillante, se administra por vía intravenosa a los pacientes con cáncer.

Como el cáncer implica la división incontrolada de las células afectadas, Rosenberg dedujo que el compuesto de platino podría ser útil como agente anticancerígeno, así que se dispuso a identificar la sustancia. Dada la presencia de amoniaco y iones cloruro en la disolución durante la electrólisis, Rosenberg sintetizó varios compuestos de platino que contenían amoniaco y cloro. El que demostró ser más efectivo en la inhibición de la división celular fue el *cis*-diaminodicloroplatino(II) $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, también llamado cisplatino.

La forma en que el cisplatino actúa es mediante la quelación del ADN (ácido desoxirribonucleico), la molécula portadora del código genético. Durante la división celular, la doble hélice del ADN se divide en dos hélices individuales, las cuales deben ser copiadas precisamente para que las nuevas células sean idénticas a su célula madre. Los estudios por medio de rayos X muestran que el cisplatino se une al ADN mediante enlaces entrecruzados en los cuales átomos de nitrógeno en bases adyacentes de guanina de la misma hélice del ADN reemplazan a los dos cloruros del cisplatino. (La guanina es una de las cuatro bases del ADN. Vea la figura 25.17.) En consecuencia, la estructura de doble hélice toma una configuración plegada en el sitio de la unión. Los científicos piensan que esta distorsión estructural es un factor clave para la inhibición de la replicación. El sistema inmunológico del organismo destruye

Términos básicos

Preguntas y problemas

Propiedades de los metales de transición

Preguntas de repaso

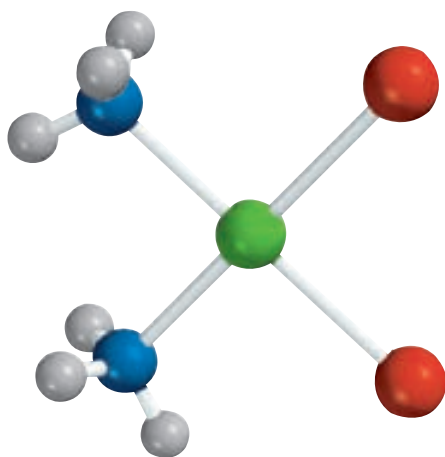
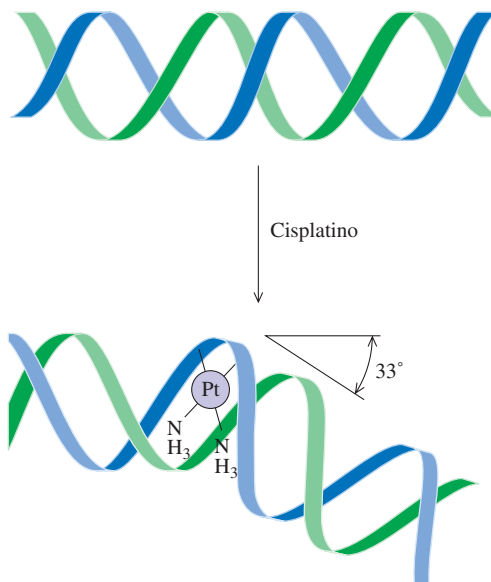
22.1 ¿Qué diferencia hay entre un metal de transición y uno representativo?

22.2 ¿Por qué el zinc no se clasifica como un metal de transición?

22.3 Explique por qué el radio atómico disminuye de manera gradual del escandio al cobre.

22.4 Sin consultar el texto, escriba las configuraciones electrónicas del estado fundamental de los metales de transición de la primera serie. Explique las anomalías.

22.5 Escriba las configuraciones electrónicas de los siguientes iones: V^{5+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Sc^{3+}, Ti^{4+}.

la célula dañada. Como la unión del cisplatino con el ADN requiere que ambos átomos de Cl estén del mismo lado del complejo, el isómero *trans* del compuesto es totalmente inefectivo como medicamento contra el cáncer. Por desgracia, el cisplatino puede ocasionar serios efectos colaterales, como graves daños renales. Por ende, los esfuerzos de la investigación en curso se están dirigiendo hacia la búsqueda de complejos relacionados que destruyan las células cancerígenas con menores daños a los tejidos sanos.

El cisplatino destruye la capacidad de las células cancerígenas de reproducirse al cambiar la configuración de su ADN. Une dos lugares en una hélice de ADN, ocasionando que esta parte se pliegue aproximadamente 33° del resto de la hélice. La estructura de este aducto del ADN fue elucidada por el grupo del profesor Stephen Lippard en el MIT.

cis-$Pt(NH_3)_2Cl_2$

22.6 ¿Por qué los metales de transición tienen más estados de oxidación que los demás elementos?

22.7 Indique los estados de oxidación máximos del escandio al cobre.

22.8 ¿Por qué el cromo parece ser menos reactivo que lo que sugiere su potencial estándar de reducción?

Compuestos de coordinación

Preguntas de repaso

22.9 Defina los siguientes términos: compuesto de coordinación, ligante, átomo donador, número de coordinación, agente quelante.

22.10 Describa la interacción entre un átomo donador y uno metálico en función de una reacción ácido-base de Lewis.

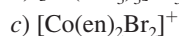
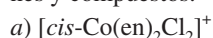
Problemas

22.11 Complete los siguientes enunciados para el ion complejo $[Co(en)_2(H_2O)CN]^{2+}$. *a*) en es la abreviatura de ____. *b*) El número de oxidación del Co es ____. *c*) El número de coordinación del Co es ____. *d*) _____ es un ligante bidentado.

22.12 Complete los siguientes enunciados para el ion complejo $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$. *a*) El número de oxidación del Cr es ____. *b*) El número de coordinación del Cr es ___. *c*) ___ es un ligante bidentado.

22.13 Dé los números de oxidación de los metales en las siguientes especies: *a*) $K_3[Fe(CN)_6]$, *b*) $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$, *c*) $[Ni(CN)_4]^{2-}$.

22.14 Dé los números de oxidación de los metales en las siguientes especies: *a*) Na_2MoO_4, *b*) $MgWO_4$, *c*) $Fe(CO)_5$.

22.15 Mencione los nombres sistemáticos de los siguientes iones y compuestos:
a) $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$
b) $[Cr(NH_3)_3]Cl_3$
c) $[Co(en)_2Br_2]^+$
d) $[Co(NH_3)_6]Cl_3$

22.16 Mencione los nombres sistemáticos de los siguientes iones y compuestos:
a) [*cis*-$Co(en)_2Cl_2]^+$
b) $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$
c) $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$

22.17 Escriba las fórmulas de cada uno de los siguientes iones y compuestos: *a*) tetrahidroxozincato(II), *b*) cloruro de pentaacuoclorocromo(III), *c*) tetrabromocuprato(II), *d*) etilendiaminotetraacetatoferrato(II).

22.18 Escriba las fórmulas de cada uno de los siguientes iones y compuestos: *a*) *bis*(etilendiamino)diclorocromo(III), *b*) pentacarbonilhierro(0), *c*) tetracianocuprato(II) de potasio, *d*) cloruro de tetraaminoacuoclorocobalto(III).

Estructura de los compuestos de coordinación

Preguntas de repaso

22.19 Defina los siguientes términos: estereoisómeros, isómeros geométricos, isómeros ópticos, luz polarizada en un plano.

22.20 Indique cuál de las estructuras siguientes puede mostrar isomería geométrica: *a*) lineal, *b*) plana cuadrada, *c*) tetraédrica, *d*) octaédrica.

22.21 ¿Qué determina que una molécula sea quiral? ¿Cómo se mide la quiralidad de una molécula con el polarímetro?

22.22 Explique los siguientes términos: *a*) enantiómeros, *b*) mezclas racémicas.

Problemas

22.23 El ion complejo $[Ni(CN)_2Br_2]^{2-}$ tiene una geometría plana cuadrada. Dibuje las estructuras de los isómeros geométricos de este complejo.

22.24 ¿Cuántos isómeros geométricos hay en las siguientes especies?: *a*) $[Co(NH_3)_2Cl_4]^-$, *b*) $[Co(NH_3)_3Cl_3]$.

22.25 Dibuje las estructuras de todos los isómeros geométricos y ópticos de cada uno de los siguientes complejos de cobalto:
a) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$
b) $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$
c) $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$

22.26 Dibuje las estructuras de todos los isómeros geométricos y ópticos de cada uno de los siguientes complejos de cobalto: *a*) $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$, *b*) $[Co(en)_3]^{3+}$

Enlace en los compuestos de coordinación

Preguntas de repaso

22.27 Describa de manera breve la teoría de campo cristalino.

22.28 Defina los siguientes términos: desdoblamiento del campo cristalino, complejo de alto espín, complejo de bajo espín, serie espectroquímica.

22.29 ¿A qué se debe el color en un compuesto de coordinación?

22.30 Los compuestos que contienen el ion Sc^{3+} son incoloros, en tanto que los que contienen el ion Ti^{3+} sí tienen color. Explique esto.

22.31 ¿Qué factores determinan que un complejo sea diamagnético o paramagnético?

22.32 Para el mismo tipo de ligantes, explique por qué el desdoblamiento del campo cristalino para un complejo octaédrico siempre es superior al desdoblamiento para un complejo tetraédrico.

Problemas

22.33 El ion $[Ni(CN)_4]^{2-}$, que tiene una geometría plana cuadrada, es diamagnético, en tanto que el ion $[NiCl_4]^{2-}$, que tiene una geometría tetraédrica, es paramagnético. Dibuje los diagramas del desdoblamiento del campo cristalino para estos dos complejos.

22.34 Los complejos de los metales de transición que contienen ligantes de CN^- a menudo son de color amarillo, mientras que los que contienen ligantes de H_2O casi siempre son azules o verdes. Explique esto.

22.35 Prediga cuántos electrones no apareados existen en los siguientes iones complejos: *a*) $[Cr(CN)_6]^{4-}$, *b*) $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$.

22.36 La absorción máxima para el ion complejo $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ se encuentra a 470 nm. *a*) Prediga el color del complejo y *b*) calcule el desdoblamiento del campo cristalino en kJ/mol.

22.37 De cada uno de los pares siguientes, elija el complejo que absorbe luz a una mayor longitud de onda: *a*) $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co(H_2O)_6]^{2+}$; *b*) $[FeF_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$; *c*) $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[CuCl_4]^{2-}$.

22.38 Se prepara una disolución disolviendo 0.875 g de $Co(NH_3)_4Cl_3$ en 25.0 g de agua y se congela a –0.56°C. Calcule el número de moles de iones producidos cuando se disuelve 1 mol de $Co(NH_3)_4Cl_3$ en agua, y sugiera una estructura para el ion complejo presente en este compuesto.

Reacciones de los compuestos de coordinación

Preguntas de repaso

22.39 Defina los términos *a*) complejo lábil, *b*) complejo inerte.

22.40 Explique por qué una especie termodinámicamente estable puede ser químicamente reactiva y una especie termodinámicamente inestable puede ser inerte.

Problemas

22.41 El ácido oxálico, $H_2C_2O_4$, se utiliza a veces para limpiar las manchas de óxido de lavabos y bañeras. Explique las reacciones químicas relacionadas con este proceso.

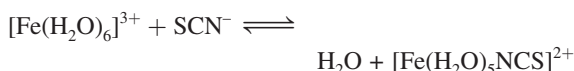
22.42 El complejo $[Fe(CN)_6]^{3-}$ es más lábil que el complejo $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Sugiera un experimento que demuestre que el complejo $[Fe(CN)_6]^{3-}$ es lábil.

22.43 Una disolución acuosa de sulfato de cobre(II) es de color azul. Cuando se agrega una disolución acuosa de fluoruro de potasio, se forma un precipitado verde. Cuando en lugar de ésta se agrega una disolución acuosa de cloruro de potasio, se forma una disolución verde brillante. Explique lo que sucede en estos dos casos.

22.44 Cuando se agrega una disolución acuosa de cianuro de potasio a una disolución de sulfato de cobre(II), se forma un precipitado blanco soluble en un exceso de cianuro de potasio. No se forma un precipitado cuando se burbujea sulfuro de hidrógeno a la disolución en este punto. Explique esto.

22.45 Una disolución concentrada de cloruro de cobre(II) en agua es de color verde brillante. Cuando se diluye con agua, la disolución toma un color azul pálido. Explique esto.

22.46 En una disolución diluida de ácido nítrico, el Fe^{3+} reacciona con el ion tiocianato (SCN^-) y forma un complejo rojo oscuro:

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons H_2O + [Fe(H_2O)_5NCS]^{2+}$$

La concentración de equilibrio del complejo $[Fe(H_2O)_5NCS]^{2+}$ se puede determinar al medir la intensidad del color de la disolución (con un espectrofotómetro). En un experimento se mezcló 1.0 mL de $Fe(NO_3)_3$ 0.20 *M* con 1.0 mL de KSCN 1.0×10^{-3} *M* y 8.0 mL de HNO_3 diluido. El color de la disolución, medido de manera cuantitativa, indicó que la concentración del complejo $[Fe(H_2O)_5NCS]^{2+}$ era 7.3×10^{-5} *M*. Calcule la constante de formación del complejo $[Fe(H_2O)_5NCS]^{2+}$.

Problemas adicionales

22.47 Cuando los metales de transición de la primera serie se leen de izquierda a derecha, el estado de oxidación +2 se vuelve más estable que el estado +3. ¿Por qué?

22.48 ¿Cuál agente oxidante es más fuerte en disolución acuosa: Mn^{3+} o Cr^{3+}? Explique su respuesta.

22.49 La unión del monóxido de carbono con el Fe de la hemoglobina es unas 200 veces más fuerte que la del oxígeno. A esto se debe la toxicidad del CO. El enlace sigma metal-ligante se forma cuando el átomo donador cede un par de electrones no compartidos a un orbital vacío sp^3d^2 del Fe. *a*) Tomando en cuenta las electronegatividades, ¿cabría esperar que el átomo de C o el de O formen un enlace con el Fe? *b*) Dibuje un diagrama que muestre el traslapo de los orbitales que participan en el enlace.

22.50 ¿Cuáles son los estados de oxidación de Fe y Ti en el mineral ilmenita, $FeTiO_3$? (*Sugerencia:* Busque las energías de ionización de Fe y Ti en la tabla 22.1; la cuarta energía de ionización del Ti es 4 180 kJ/mol.)

22.51 Un estudiante preparó un complejo de cobalto que presenta una de las siguientes estructuras: $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$, o $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$. Explique cómo podría saber el estudiante cuál compuesto preparó haciendo un experimento de conductancia eléctrica. Para comparar, el estudiante cuenta con tres electrólitos fuertes: NaCl, $MgCl_2$ y $FeCl_3$.

22.52 El análisis químico muestra que la hemoglobina contiene 0.34% en masa de Fe. ¿Cuál es la mínima masa molar posible de la hemoglobina? La masa molar real de la hemoglobina es de casi 65 000 g. ¿Cómo explicaría la discrepancia entre el valor mínimo que usted encuentra y el valor real?

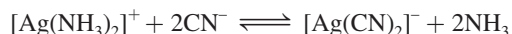
22.53 Explique los siguientes hechos: *a*) El cobre y el hierro tienen varios estados de oxidación, en tanto que el zinc tiene sólo uno. *b*) El cobre y el hierro forman iones coloridos, pero no el zinc.

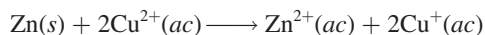
22.54 En 1895, un estudiante preparó tres compuestos de coordinación que contenían cromo con las siguientes propiedades:

Fórmula	**Color**	**Iones Cl^- en disolución por unidad de fórmula**
a) $CrCl_3 \cdot 6H_2O$	Violeta	3
b) $CrCl_3 \cdot 6H_2O$	Verde claro	2
c) $CrCl_3 \cdot 6H_2O$	Verde oscuro	1

Escriba las fórmulas modernas de estos compuestos y sugiera un método para confirmar el número de iones Cl^- presentes en cada disolución. (*Sugerencia:* Algunos de los compuestos pueden existir como hidratos y el Cr tiene un número de coordinación de 6 en todos los compuestos.)

22.55 La constante de formación de la reacción $Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+$ es 1.5×10^7 y la de la reacción $Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^-$ es 1.0×10^{21} a 25°C (vea la tabla 16.3). Calcule la constante de equilibrio y el $\Delta G°$ a 25°C de la reacción:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + 2CN^- \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^- + 2NH_3$$

22.56 A partir de los potenciales estándares de reducción que se dan en la tabla 19.1 para Zn/Zn^{2+} y Cu^+/Cu^{2+}, calcule el $\Delta G°$ y la constante de equilibrio de la reacción:

$$Zn(s) + 2Cu^{2+}(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + 2Cu^+(ac)$$

22.57 Utilice los potenciales estándares de reducción de la tabla 19.1 y consulte el *Handbook of Chemistry and Physics* (*Manual de química y física*) para demostrar que la siguiente reacción se encuentra favorecida en condiciones de estado estándar:

$$2Ag(s) + Pt^{2+}(ac) \longrightarrow 2Ag^+(ac) + Pt(s)$$

¿Cuál es la constante de equilibrio de esta reacción a 25°C?

22.58 El complejo de Co^{2+}-porfirina es más estable que el de Fe^{2+}-porfirina. ¿Por qué entonces el hierro es el ion metálico en la hemoglobina (así como de otras proteínas que contienen el grupo hemo)?

22.59 ¿Cuáles son las diferencias entre los isómeros geométricos y los ópticos?

22.60 La oxihemoglobina es de color rojo brillante, en tanto que la desoxihemoglobina es púrpura. Demuestre que la diferencia de color se puede explicar de manera cualitativa si se toman como base los complejos de alto y bajo espín. (*Sugerencia:* El O_2 es un ligante de campo fuerte; vea la sección "Química en acción", en la página 976.)

22.61 Los iones Mn^{2+} hidratados son prácticamente incoloros (vea la figura 22.20), aunque poseen cinco electrones 3*d*. Explique por qué. (*Sugerencia:* Las transiciones electrónicas en las que cambia el número de electrones no apareados no tienen lugar fácilmente.)

22.62 ¿Cuáles de los siguientes cationes hidratados son incoloros: $Fe^{2+}(ac)$, $Zn^{2+}(ac)$, $Cu^+(ac)$, $Cu^{2+}(ac)$, $V^{5+}(ac)$, $Ca^{2+}(ac)$, $Co^{2+}(ac)$, $Sc^{3+}(ac)$, $Pb^{2+}(ac)$? Explique sus opciones.

22.63 Por lo general, las disoluciones acuosas de $CoCl_2$ son de color rosa o azul pálido. Las concentraciones y temperaturas bajas favorecen la forma rosa, en tanto que las condiciones opuestas favorecen la forma azul. Al añadir ácido clorhídrico a una disolución rosa de $CoCl_2$, la disolución se torna azul, y el color rosa se restablece al añadir $HgCl_2$. Dé una explicación para estas observaciones.

22.64 Sugiera un método que le permita distinguir entre los isómeros *cis*-$Pt(NH_3)_2Cl_2$ y *trans*-$Pt(NH_3)_2Cl_2$.

22.65 Se proporcionan dos disoluciones que contienen $FeCl_2$ y $FeCl_3$ de la misma concentración. Una de ellas es de color amarillo pálido y la otra marrón. Identifique estas disoluciones considerando sólo el color.

22.66 En la etiqueta de una mayonesa de cierta marca se indica que contiene EDTA como conservador. ¿De qué manera previene el EDTA la descomposición de la mayonesa?

22.67 El compuesto 1,1,1-trifluoroacetilacetona (tfa) es un ligante bidentado:

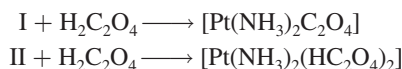
$$CF_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}CH_2\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}CH_3$$

Este compuesto forma un complejo tetraédrico con Be^{2+} y un complejo plano cuadrado con el Cu^{2+}. Dibuje las estructuras de estos iones complejos e identifique el tipo de isomería que presentan.

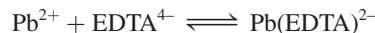
22.68 ¿Cuántos isómeros geométricos puede tener el siguiente complejo plano cuadrado?

a b
Pt
d c

22.69 Se ha encontrado que existen dos isómeros geométricos para el $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ designados I y II, los cuales reaccionan con ácido oxálico como sigue:

$$I + H_2C_2O_4 \longrightarrow [Pt(NH_3)_2C_2O_4]$$
$$II + H_2C_2O_4 \longrightarrow [Pt(NH_3)_2(HC_2O_4)_2]$$

Comente las estructuras de I y II.

22.70 La K_f para la formación del ion complejo entre Pb^{2+} y $EDTA^{4-}$

$$Pb^{2+} + EDTA^{4-} \rightleftharpoons Pb(EDTA)^{2-}$$

es 1.0×10^{18} a 25°C. Calcule $[Pb^{2+}]$ en equilibrio en una disolución que contiene 1.0×10^{-3} *M* Pb^{2+} y 2.0×10^{-3} *M* $EDTA^{4-}$.

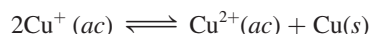
22.71 El manganeso forma tres iones complejos de bajo espín con el ion cianuro con las fórmulas $[Mn(CN)_6]^{5-}$, $[Mn(CN)_6]^{4-}$ y $[Mn(CN)_6]^{3-}$. Para cada ion complejo, determine el número de oxidación de Mn y el número de electrones *d* no apareados presentes.

Problemas especiales

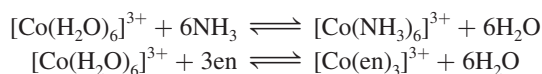
22.72 Las operaciones comerciales de enchapado de plata con frecuencia utilizan una disolución que contiene el ion complejo $Ag(CN)_2^-$. Como la constante de formación (K_f) es muy grande, este procedimiento asegura que la concentración de Ag^+ libre en la disolución será baja para una electrodeposición uniforme. En un proceso, un químico agregó 9.0 L de NaCN 5.0 *M* a 90.0 L de $AgNO_3$ 0.20 *M*. Calcule la concentración de iones de Ag^+ libre en equilibrio. Vea la tabla 16.4 para el valor de K_f.

22.73 Dibuje diagramas cualitativos para los desdoblamientos de campo cristalino en *a*) un ion complejo lineal ML_2, *b*) un ion complejo plano trigonal ML_3, y *c*) un ion complejo bipiramidal trigonal ML_5.

22.74 *a*) El ion libre Cu(I) es inestable en disolución y tiende a la desproporción

$$2Cu^{+}(ac) \rightleftharpoons Cu^{2+}(ac) + Cu(s)$$

Use la información de la tabla 19.1 (página 846) para calcular la constante de equilibrio para la reacción. *b*) Con base en su resultado en *a*), explique por qué la mayor parte de los compuestos de Cu(I) son insolubles.

22.75 Considere las siguientes dos reacciones de intercambio de ligantes:

$$[Co(H_2O)_6]^{3+} + 6NH_3 \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{3+} + 6H_2O$$
$$[Co(H_2O)_6]^{3+} + 3en \rightleftharpoons [Co(en)_3]^{3+} + 6H_2O$$

a) ¿Cuál de las reacciones debe tener un valor mayor de ΔS^{o}? *b*) Dado que la fuerza del enlace Co—N es aproximadamente la misma en ambos complejos, ¿qué reacción tendrá una constante de equilibrio mayor? Explique su elección.

22.76 También se sabe que el cobre existe en el estado de oxidación +3, el cual se cree que está implicado en algunas reacciones biológicas de transferencia de electrones. *a*) ¿Considera que este estado de oxidación del cobre sea estable? Explique. *b*) Nombre el compuesto K_3CuF_6 y prediga la geometría del ion complejo y sus propiedades magnéticas. *c*) La mayor parte de los compuestos conocidos de Cu(III) tienen una geometría plana cuadrada. ¿Estos compuestos son diamagnéticos o paramagnéticos?

Respuestas a los ejercicios de práctica

22.1 K: +1; Au: +3. **22.2** Cloruro de tetraacuodiclorocromo (III). **22.3** $[Co(en)_3]_2(SO_4)_3$. **22.4** 5.

MISTERIO DE LA

química

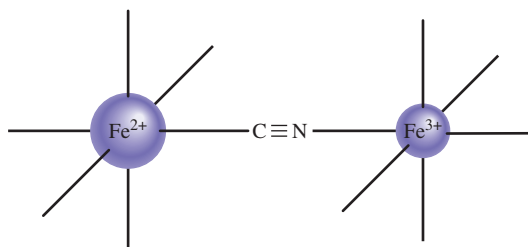
Datación de pinturas con el azul de Prusia

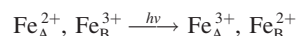
En 1995, un donador anónimo regaló una pintura titulada *Retrato de una mujer de la nobleza* al Museo de Arte Antiguo de Amherst, Massachusetts. La pintura era un pequeño retablo en madera que representaba a una joven desconocida de ascendencia noble. Como fondo tenía un papel tapiz azul con motivos dorados de *flor de lis* encima de un revestimiento de madera, característico de las pinturas de cuerpo entero del Renacimiento. El rico vestuario y la insignia real de Francia sugerían que la joven era miembro de la corte real, si no es que de la familia real. La pintura se atribuía a la escuela del pintor de la corte, François Clouet (1522-1572).

Mientras estuvo en posesión del donante, un gato arañó la pintura. Al restaurador de arte que se le pidió repararla le pareció sospechosa la pintura azul en el sombrero de la joven y en el papel tapiz. El análisis posterior de muestras microscópicas de la pintura reveló que el pigmento era azul de Prusia (ferrocianuro férrico, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$), un compuesto de coordinación descubierto entre 1704 y 1707 por un alemán que fabricaba pigmentos.

Antes del descubrimiento del azul de Prusia, los pintores disponían de tres pigmentos azules: el cobre azul o azurita $[Cu_3(OH)_2(CO_3)_2]$, el esmalte (un compuesto complejo de cobalto y arsénico) y el azul ultramarino, que tiene la fórmula compleja $CaNa_7Al_6Si_6O_{24}SO_4$. Pronto el azul de Prusia se volvió muy valioso entre los pintores por la intensidad y transparencia de su color, y se le encuentra con frecuencia en las pinturas realizadas poco después de 1700.

En el azul de Prusia, el ion Fe^{2+} está unido al átomo de carbono del grupo cianuro en una disposición octaédrica, y cada ion Fe^{3+} está unido al grupo cianuro a través del átomo de nitrógeno en una simetría octaédrica semejante. En esta forma, el grupo cianuro funciona como ligante bidentado.

Retrato de una mujer de la nobleza.

El color azul del pigmento se debe a la llamada *transferencia de carga de intervalencia* entre los iones metálicos. Si estos dos sitios del hierro se nombran como Fe_A^{2+} y Fe_B^{3+}, donde A y B denotan sitios diferentes definidos por los ligantes, la transferencia de un electrón desde el Fe^{2+} al Fe^{3+} se puede representar de la siguiente manera:

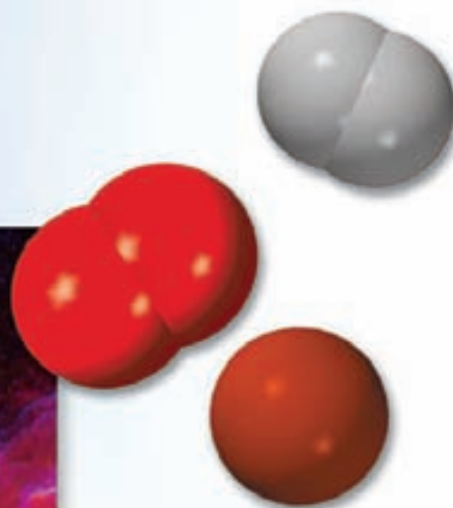
$$Fe_A^{2+}, Fe_B^{3+} \xrightarrow{h\nu} Fe_A^{3+}, Fe_B^{2+}$$

El término del lado derecho de la ecuación tiene mayor energía que el del lado izquierdo, y el resultado es un nivel de energía y un esquema de absorción de luz semejantes al que se representa en la figura 22.19.

El color característico del azul de Prusia fue lo que hizo sospechar al restaurador, y de inmediato hizo un análisis que estableció la fecha de la pintura después de 1704. Otro análisis del pigmento verde que se utilizó en las joyas reveló que era una mezcla de azul de Prusia y amarillo limón (cromato de zinc, $ZnCrO_4$), un pigmento que se producía comercialmente a principios de 1850. Así, el *Retrato de una mujer de la nobleza* ya no se atribuye a algún pintor del siglo XVI. Ahora se emplea en el museo para enseñar a los historiadores de arte acerca de los fraudes, falsificaciones y errores que se cometen al atribuir la autoría de las obras de arte.

El azul de Prusia puede prepararse mezclando una disolución de $FeCl_3$ con una disolución de $K_4Fe(CN)_6$.

Indicios químicos

1. Dé el nombre sistemático del azul de Prusia. ¿En qué región del espectro visible absorbe luz la transferencia de carga de intervalencia?
2. ¿Cómo se puede demostrar que el color azul de Prusia proviene de la transferencia de carga de intervalencia y no de una transición dentro de un solo ion, como $Fe(CN)_6^{3-}$ o $Fe(CN)_6^{4-}$?
3. Escriba las fórmulas y dé los nombres sistemáticos del ferrocianuro ferroso y del ferricianuro férrico. ¿Puede haber transferencia de carga de intervalencia en estos dos compuestos?
4. Desde el punto de vista cinético, el ion $Fe(CN)_6^{4-}$ es inerte, en tanto que el ion $Fe(CN)_6^{3-}$ es lábil. Con esta información, ¿esperaría que el azul de Prusia fuera un compuesto de cianuro venenoso? Explique su respuesta.
5. Cuando se añade azul de Prusia a una disolución de NaOH, se forma un precipitado de color marrón anaranjado. Identifique el precipitado.
6. ¿De qué manera se puede utilizar la formación del azul de Prusia para distinguir entre los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} en disolución?

Química nuclear

Vista de la supernova Cygnus Loop. Cuando se consume la mayor parte del combustible de una estrella, su centro se colapsa y la capa exterior explota en forma de una supernova.[1] Los elementos hasta el hierro se forman en las estrellas activas, y los elementos más pesados se forman en las supernovas. Los modelos muestran H_2, He, O_2, P_4, S_8 y Ag.

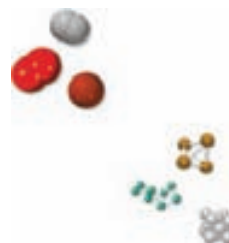
23

[1] N. del R. T. La estrella debe de contar, para ello, con una masa de varias veces la del Sol.

Sumario

Avance del capítulo

- Iniciaremos con una comparación entre las reacciones nucleares y las reacciones químicas ordinarias. Aprenderemos a balancear las ecuaciones nucleares en términos de las partículas elementales, como los electrones, los protones, los neutrones y las partículas alfa. (23.1)
- Luego, examinaremos la estabilidad de un núcleo en cuanto a la proporción entre neutrones y electrones. Usaremos la ecuación de masa y energía de Einstein para calcular la energía de unión nuclear. (23.2)
- Después estudiaremos el decaimiento del ^{238}U como ejemplo de la radiactividad natural. También veremos cómo se utilizan los decaimientos radiactivos, todos ellos procesos con una rapidez de primer orden, para la datación de objetos. (23.3)
- Las transmutaciones nucleares son reacciones nucleares inducidas por el bombardeo de un núcleo mediante partículas como neutrones, partículas alfa y otros núcleos pequeños. Los elementos transuránicos se crean de esta forma en un acelerador de partículas. (23.4)
- En la fisión nuclear, cuando se bombardea con un neutrón, un núcleo pesado se divide en dos núcleos más pequeños. El proceso libera grandes cantidades de energía y neutrones adicionales, los cuales pueden producir una reacción en cadena si está presente una cierta masa crítica. Las reacciones de fisión nuclear se emplean en las bombas atómicas y los reactores nucleares. (23.5)
- En la fusión nuclear, dos pequeños núcleos se funden para producir un núcleo mayor con la liberación de grandes cantidades de energía. Las reacciones de fusión nuclear ocurren en nuestro Sol y otras estrellas, y se utilizan en las bombas de hidrógeno o termonucleares, pero los reactores de fusión nuclear comerciales para la generación de energía siguen sin estar disponibles. (23.6)
- Los isótopos, en especial los isótopos radiactivos, tienen muchas aplicaciones en la determinación estructural y en los estudios mecanísticos, así como en la medicina. (23.7)
- El capítulo concluye con un análisis de los efectos biológicos de la radiación. (23.8)

La química nuclear estudia las reacciones que implican cambios en el núcleo atómico. Esta rama de la química comenzó con el descubrimiento de la radiactividad natural por Antoine Becquerel y creció con las investigaciones posteriores de Pierre y Marie Curie, y de muchos otros científicos. La química nuclear es cada vez más controvertible en la actualidad. La oposición al empleo de la energía nuclear en la fabricación de bombas atómicas, bombas de hidrógeno y de neutrones se extiende también a su uso con fines pacíficos. La polémica surge, en parte, por la desconfianza en la seguridad de las plantas de energía nuclear y la dificultad para eliminar los desechos radiactivos. En este capítulo estudiaremos las reacciones nucleares, la estabilidad del núcleo atómico, la radiactividad y los efectos de la radiación en los sistemas biológicos.

23.1 Naturaleza de las reacciones nucleares

Con excepción del hidrógeno ($^{1}_{1}H$), todos los núcleos contienen dos tipos de partículas fundamentales, los *protones* y los *neutrones*. Algunos núcleos son inestables, y espontáneamente emiten partículas o radiación electromagnética (vea la sección 2.2). A este fenómeno se le llama *radiactividad*. Todos los elementos con número atómico mayor de 83 son radiactivos. Por ejemplo, el isótopo de polonio, polonio-210 ($^{210}_{84}Po$), experimenta desintegración espontánea a $^{206}_{82}Pb$ emitiendo una partícula α.

Existe otro tipo de radiactividad, conocida como ***transmutación nuclear****, que se origina al bombardear el núcleo con neutrones, protones y otros núcleos.* La conversión atmosférica de $^{14}_{7}N$ a $^{14}_{6}C$ y $^{1}_{1}H$ es un ejemplo de transmutación nuclear, y se genera cuando el isótopo de nitrógeno captura un neutrón (del Sol). En algunos casos, elementos más pesados se sintetizan a partir de elementos más ligeros. Este tipo de transmutación suele suceder en el espacio, pero también se puede lograr por medios artificiales, como veremos en la sección 23.4.

La desintegración o decaimiento radiactivo y la transmutación nuclear son *reacciones nucleares* —muy distintas de las reacciones químicas ordinarias—. Las diferencias entre estas reacciones se resumen en la tabla 23.1.

Balanceo de las ecuaciones nucleares

Con el fin de estudiar con cierta profundidad las reacciones nucleares, es preciso entender cómo se escriben y balancean sus ecuaciones. La escritura de una ecuación nuclear es algo distinta a la de las ecuaciones de las reacciones químicas. Además de escribir los símbolos de los distintos elementos químicos, también se deben indicar, de manera clara, los protones, neutrones y electrones. De hecho, en una ecuación se deben mostrar los números de protones y neutrones que hay en *cada* especie.

Las partículas elementales se representan con los siguientes símbolos:

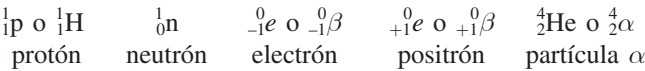
$^{1}_{1}p$ o $^{1}_{1}H$	$^{1}_{0}n$	$^{0}_{-1}e$ o $^{0}_{-1}\beta$	$^{0}_{+1}e$ o $^{0}_{+1}\beta$	$^{4}_{2}He$ o $^{4}_{2}\alpha$
protón	neutrón	electrón	positrón	partícula α

De acuerdo con la notación empleada en la sección 2.3, el exponente denota el número de masa (el número total de neutrones y protones), y el subíndice representa el número atómico (el número de protones). Así, el "número atómico" de un protón es 1, porque sólo tiene un protón, y, por lo mismo, el "número de masa" también es 1, porque carece de neutrones. Por

TABLA 23.1 Comparación de reacciones químicas y reacciones nucleares

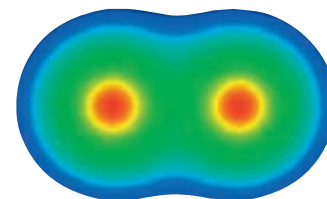
Reacciones químicas	Reacciones nucleares
1. Los átomos se reacomodan mediante el rompimiento y la formación de enlaces químicos.	1. Los elementos (o isótopos de los mismos elementos) se convierten uno en otro.
2. Sólo los electrones en los orbitales atómicos o moleculares están implicados en el rompimiento y la formación de enlaces.	2. Pueden estar involucrados los protones, neutrones, electrones y otras partículas elementales.
3. Las reacciones están acompañadas por la absorción o liberación de relativamente pequeñas cantidades de energía.	3. Las reacciones están acompañadas por la absorción o liberación de cantidades enormes de energía.
4. La temperatura, presión, concentración y catalizadores influyen en las rapideces de reacción.	4. Las rapideces de reacción normalmente no se ven afectadas por la temperatura, la presión y los catalizadores.

otro lado, el "número de masa" de un neutrón es 1, pero su "número atómico" es cero porque no hay protones. El "número atómico" de un electrón es –1 porque el electrón posee una carga negativa, y su "número de masa" es cero (porque no existen protones ni neutrones).

El símbolo ${}^{0}_{-1}e$ representa un electrón dentro de un orbital atómico o que proviene de él. El símbolo ${}^{0}_{-1}\beta$ representa un electrón que, aunque físicamente es idéntico a cualquier otro, proviene de un núcleo (en un proceso de desintegración donde un neutrón se transforma en un protón y un electrón) y no de un orbital atómico. El ***positrón*** *tiene la misma masa que el electrón, pero una carga de +1*. La partícula α tiene dos protones y dos neutrones, así que su número atómico es 2 y su número de masa es 4.

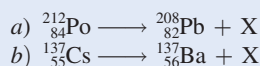
Al balancear cualquier ecuación nuclear se deben cumplir las siguientes reglas:

- El número total de protones y neutrones en los productos y reactivos debe ser el mismo (para conservar el número de masa).
- El número total de cargas nucleares en los productos y reactivos debe ser el mismo (para conservar el número atómico).

Si conocemos el número atómico y el número de masa de todas las especies de una ecuación nuclear, excepto una, podemos identificar la especie desconocida al aplicar estas reglas, como veremos en el ejemplo siguiente, en donde se muestra cómo se balancean las ecuaciones de desintegración nuclear.

Un positrón es la *antipartícula* de un electrón. En 2007, los físicos prepararon dipositronio (Ps_2), que contiene sólo electrones y positrones. Este diagrama muestra las posiciones nucleares centrales que contienen positrones (rojo) rodeados de electrones (verde). La especie Ps_2 existe durante menos de un nanosegundo antes de que el electrón y el positrón se aniquilen mutuamente con la emisión de rayos γ.

EJEMPLO 23.1

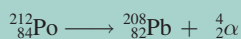
Balancee las siguientes ecuaciones nucleares (es decir, identifique el producto X):

a) ${}^{212}_{84}\text{Po} \longrightarrow {}^{208}_{82}\text{Pb} + \text{X}$
b) ${}^{137}_{55}\text{Cs} \longrightarrow {}^{137}_{56}\text{Ba} + \text{X}$

Estrategia En el balanceo de ecuaciones nucleares, observe que la suma de los números atómicos y la de los números de masa deben ser iguales en ambos lados de la ecuación.

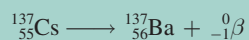
Tenga presente que las ecuaciones nucleares a menudo no están balanceadas eléctricamente.

Solución

a) En el lado izquierdo, las sumas de los números de masa y los números atómicos son 212 y 84, respectivamente, y en el lado derecho, 208 y 82. Así que X debe tener un número de masa de 4 y un número atómico de 2, lo cual significa que se trata de una partícula α. La ecuación balanceada es

$$ {}^{212}_{84}\text{Po} \longrightarrow {}^{208}_{82}\text{Pb} + {}^{4}_{2}\alpha $$

b) En este caso, el número de masa es el mismo en ambos lados de la ecuación, pero el número atómico del producto supera al del reactivo en una unidad. Así que X debe tener un número de masa de 0 y un número atómico de –1, lo cual significa que se trata de una partícula β. La única manera de producir este cambio es que un neutrón en el núcleo de Cs se transforme en un protón y un electrón; es decir, ${}^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow {}^{1}_{1}\text{p} + {}^{0}_{-1}\beta$ (observe que este proceso no modifica el número de masa). Así, la ecuación balanceada es

$$ {}^{137}_{55}\text{Cs} \longrightarrow {}^{137}_{56}\text{Ba} + {}^{0}_{-1}\beta $$

Aquí utilizamos la notación ${}^{0}_{-1}\beta$ debido a que el electrón proviene del núcleo.

Verificación Cabe señalar que en las ecuaciones de los incisos *a*) y *b*) las partículas nucleares están balanceadas, pero no las cargas eléctricas. Para balancearlas, se deben agregar dos electrones al lado derecho de la ecuación del inciso *a*) y expresar el bario como catión (Ba^+) en el inciso *b*).

Problemas similares: 23.5, 23.6.

Ejercicio de práctica Identifique la especie X en la siguiente ecuación nuclear:

$$ {}^{78}_{33}\text{As} \longrightarrow {}^{0}_{-1}\beta + \text{X} $$

23.2 Estabilidad nuclear

El núcleo ocupa una porción muy pequeña del volumen total de un átomo, pero contiene la mayor parte de su masa porque allí residen los protones y neutrones. Al estudiar la estabilidad del núcleo atómico conviene conocer algo acerca de su densidad, ya que esta propiedad refleja qué tan empaquetadas se hallan las partículas. Por ejemplo, suponga que un núcleo tiene un radio de 5×10^{-3} pm y una masa de 1×10^{-22} g. Estas cifras corresponden, aproximadamente, a un núcleo con 30 protones y 30 neutrones. Como la densidad = masa/volumen, podemos calcular el volumen a partir del radio conocido (el volumen de una esfera es $\frac{4}{3}\pi r^3$, donde r es el radio de la esfera). Primero convertimos las unidades de pm en cm, luego calculamos la densidad en g/cm^3:

$$r = 5 \times 10^{-3} \text{ pm} \times \frac{1 \times 10^{-12} \text{ m}}{1 \text{ pm}} \times \frac{100 \text{ cm}}{1 \text{ m}} = 5 \times 10^{-13} \text{ cm}$$

$$\text{densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}} = \frac{1 \times 10^{-22} \text{ g}}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{1 \times 10^{-22} \text{ g}}{\frac{4}{3}\pi(5 \times 10^{-13} \text{ cm})^3}$$

$$= 2 \times 10^{14} \text{ g/cm}^3$$

Para ejemplificar la densidad incomprensiblemente alta, se ha sugerido que ésta es equivalente a comprimir la masa de todos los automóviles del mundo en un dedal.

Ésta es una densidad muy grande. La densidad más alta que se conoce para un elemento es de 22.6 g/cm^3, que corresponde al osmio (Os); así que el núcleo atómico es aproximadamente ¡9 $\times$ 10^{12} veces (o 9 billones de veces) más denso que el elemento más denso que se conoce!

La enormemente alta densidad del núcleo nos lleva a preguntar qué es lo que mantiene fuertemente unidas a las partículas. De acuerdo con la *ley de Coulomb*, las cargas iguales se repelen y las cargas opuestas se atraen, y es fácil imaginar que exista una fuerte repulsión entre los protones, sobre todo si se considera que deben estar muy juntos. De hecho esto es lo que sucede; sin embargo, además de la repulsión, también hay atracciones de corto alcance entre los mismos protones, entre protones y neutrones, y entre los neutrones. La estabilidad de cualquier núcleo depende de la diferencia entre las fuerzas de repulsión coulómbica y las fuerzas de atracción de corto alcance. Si la repulsión es mayor que la atracción, el núcleo se desintegra y emite partículas o radiación. Si las fuerzas de atracción predominan, el núcleo es estable.

El factor principal que determina la estabilidad del núcleo es la r*elación neutrones/protones (n/p)*. Para los átomos estables de elementos con un número atómico bajo, la proporción n/p se acerca a 1. Conforme aumenta el número atómico, la relación neutrones/protones tiende a ser mayor a 1. Esta desviación se debe a que se necesita un mayor número de neutrones para contrarrestar las fuertes repulsiones que hay entre los protones para estabilizar al núcleo. Las siguientes reglas ayudan a predecir la estabilidad nuclear:

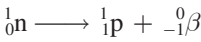
1. Los núcleos que contienen 2, 8, 20, 50, 82 o 126 protones o neutrones suelen ser más estables que los que no los poseen. Así, por ejemplo, existen 10 isótopos estables del estaño (Sn) con número atómico de 50, y sólo dos isótopos estables del antimonio (Sb) con número atómico de 51. Los números 2, 8, 20, 50, 82 y 126 se llaman *números mágicos*. El significado de estos números para la estabilidad nuclear es similar a la del número de electrones asociados con los gases nobles estables (esto es, 2, 10, 18, 36, 54 y 86 electrones).
2. Los núcleos con números pares de protones y neutrones son, por lo general, más estables que los que tienen números impares de estas partículas (tabla 23.2).
3. Todos los isótopos de los elementos que tienen número atómico mayor de 83 son radiactivos. Todos los isótopos del tecnecio (Tc, $Z = 43$) y del prometio (Pm, $Z = 61$) son radiactivos.

En la figura 23.1 se representa el número de neutrones frente al número de protones de varios isótopos. Los núcleos más estables se localizan en una zona llamada *cinturón de estabilidad*. La

TABLA 23.2 Número de isótopos estables con números pares e impares de protones y neutrones

Protones	Neutrones	Número de isótopos estables
Impar	Impar	4
Impar	Par	50
Par	Impar	53
Par	Par	164

mayor parte de los núcleos radiactivos se encuentra fuera de este cinturón. Por arriba de éste, los núcleos tienen una proporción neutrón/protón mayor que aquellos que se encuentran dentro del cinturón (y que tienen el mismo número de protones). Para disminuir esta proporción (y así moverse hacia la banda de estabilidad), estos núcleos experimentan el siguiente proceso, denominado *emisión de partículas* β:

$$^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow {}^{1}_{1}\text{p} + {}^{0}_{-1}\beta$$

La emisión de partículas beta lleva a aumentar el número de protones en el núcleo y, al mismo tiempo, disminuye el número de neutrones; por ejemplo:

$$^{14}_{6}\text{C} \longrightarrow {}^{14}_{7}\text{N} + {}^{0}_{-1}\beta$$
$$^{40}_{19}\text{K} \longrightarrow {}^{40}_{20}\text{Ca} + {}^{0}_{-1}\beta$$
$$^{97}_{40}\text{Zr} \longrightarrow {}^{97}_{41}\text{Nb} + {}^{0}_{-1}\beta$$

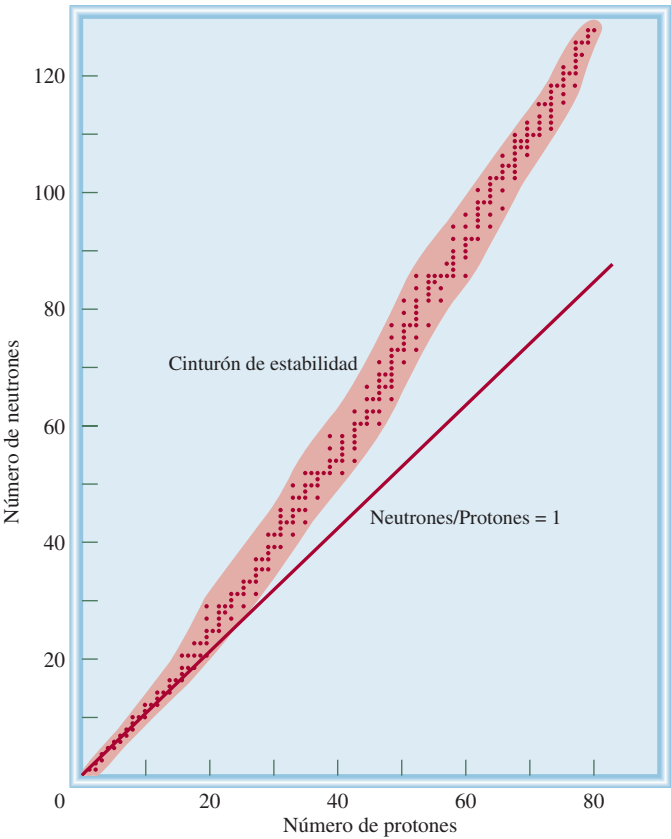
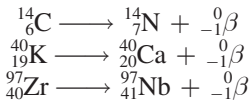
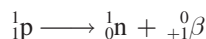
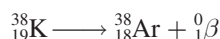
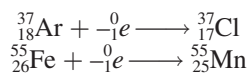



Figura 23.1 Diagrama de la relación entre neutrones y protones en diferentes isótopos estables, representados por puntos. La línea recta representa los puntos en los cuales la proporción neutrones a protones es igual a 1. El área sombreada simboliza el cinturón de estabilidad.

Debajo del cinturón de estabilidad, los núcleos tienen una proporción neutrón/protón menor que aquellos que están en el cinturón (y que tienen el mismo número de protones). Para aumentar esta proporción (y así acercarse al cinturón de estabilidad), estos núcleos emiten un positrón:

$$^{1}_{1}\text{p} \longrightarrow {}^{1}_{0}\text{n} + {}^{0}_{+1}\beta$$

o capturan un electrón. La siguiente reacción ejemplifica la emisión de un positrón

$$^{38}_{19}\text{K} \longrightarrow {}^{38}_{18}\text{Ar} + {}^{0}_{1}\beta$$

La *captura de un electrón,* otro proceso, consiste justamente en la captura de un electrón por parte del núcleo, por lo general uno 1*s*, el cual se combina con un protón para formar un neutrón. De esta manera, el número atómico disminuye en una unidad, pero el número de masa no cambia. Este proceso tiene el mismo efecto neto que la emisión de un positrón:

Aquí utilizamos $^{0}_{-1}e$ en vez de $^{0}_{-1}\beta$ debido a que el electrón proviene de un orbital atómico y no del núcleo.

$$^{37}_{18}\text{Ar} + {}^{0}_{-1}e \longrightarrow {}^{37}_{17}\text{Cl}$$
$$^{55}_{26}\text{Fe} + {}^{0}_{-1}e \longrightarrow {}^{55}_{25}\text{Mn}$$

Revisión de conceptos

Los siguientes isótopos son inestables. Utilice la figura 23.1 para predecir si experimentarán una desintegración beta o una emisión de positrón. *a*) ^{13}B. *b*) ^{188}Au. Escriba una ecuación nuclear para cada caso.

Energía de unión nuclear

La ***energía de unión nuclear*** es una medida cuantitativa de la estabilidad nuclear, y es *la energía necesaria para descomponer un núcleo en sus protones y neutrones*. Esta cantidad representa la conversión de masa a energía que sucede durante una reacción nuclear exotérmica.

El concepto de energía de unión nuclear se originó de los estudios de las propiedades nucleares que demuestran que las masas de los núcleos siempre son menores que la suma de las masas de los ***nucleones*** (*un término que define al conjunto de protones y neutrones del núcleo*). Por ejemplo, el isótopo $^{19}_{9}$F tiene una masa atómica de 18.9984 uma. El núcleo tiene 9 protones y 10 neutrones, es decir, un total de 19 nucleones. Con los datos conocidos de la masa del átomo de $^{1}_{1}$H (1.007825 uma) y del neutrón (1.008665 uma), podemos llevar a cabo el siguiente análisis. La masa de 9 átomos de $^{1}_{1}$H (es decir, la masa de 9 protones y 9 electrones) es

$$9 \times 1.007825 \text{ uma} = 9.070425 \text{ uma}$$

y la masa de 10 neutrones es

$$10 \times 1.008665 \text{ uma} = 10.08665 \text{ uma}$$

Por tanto, la masa atómica de un átomo de $^{19}_{9}$F, calculada a partir del número conocido de electrones, protones y neutrones es

$$9.070425 \text{ uma} + 10.08665 \text{ uma} = 19.15708 \text{ uma}$$

No hay cambio en la masa del electrón debido a que no es un nucleón.

que supera en 0.1587 uma a la masa medida para el $^{19}_{9}$F (18.9984 uma).

A la diferencia entre la masa de un átomo y la suma de las masas de sus protones, neutrones y electrones se le llama ***déficit de masa***. La teoría de la relatividad nos dice que la pérdida

en masa se manifiestará en forma de energía (como calor) liberada sobre los alrededores. Por consiguiente, la formación del isótopo $^{19}_{9}F$ es exotérmica. De acuerdo con *la relación de equivalencia entre masa y energía* desarrollada por Einstein se tiene que

$$E = mc^2 \qquad (23.1)$$

Ésta es la única ecuación que aparece en las citas de Bartlett.

donde E es la energía, m la masa y c la velocidad de la luz. Podemos calcular la cantidad de energía liberada escribiendo

$$\Delta E = (\Delta m)c^2 \qquad (23.2)$$

donde ΔE y Δm se definen como:

$$\Delta E = \text{energía del producto} - \text{energía de los reactivos}$$
$$\Delta m = \text{masa del producto} - \text{masa de los reactivos}$$

Entonces, para el cambio de masa se tiene

$$\begin{aligned}\Delta m &= 18.9984 \text{ uma} - 19.15708 \text{ uma} \\ &= -0.1587 \text{ uma}\end{aligned}$$

Como $^{19}_{9}F$ tiene una masa menor que la calculada a partir del número de electrones y nucleones presentes, Δm es una cantidad negativa. Por consiguiente, ΔE también es una cantidad negativa; es decir, la energía se libera a los alrededores tras la formación del núcleo de flúor-19. De esta manera, ΔE puede calcularse como sigue:

$$\begin{aligned}\Delta E &= (-0.1587 \text{ uma})(3.00 \times 10^8 \text{ m/s})^2 \\ &= -1.43 \times 10^{16} \text{ uma m}^2/\text{s}^2\end{aligned}$$

Aplicando los factores de conversión

$$\begin{aligned}1 \text{ kg} &= 6.022 \times 10^{26} \text{ uma} \\ 1 \text{ J} &= 1 \text{ kg m}^2/\text{s}^2\end{aligned}$$

obtenemos

Cuando haga uso de la ecuación (23.2), recuerde expresar el déficit de masa en kilogramos debido a que 1 J = 1 kg × m^2/s^2.

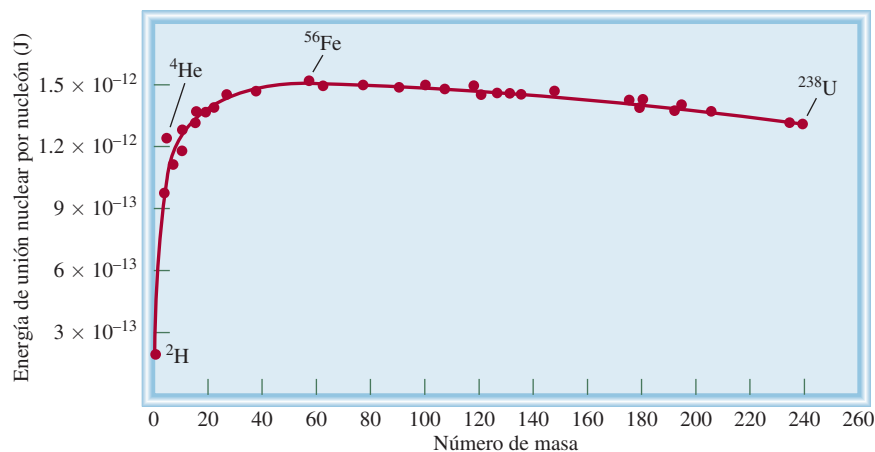
$$\begin{aligned}E &= -1.43 \times 10^{16} \frac{\text{uma} \cdot \text{m}^2}{s^2} \times \frac{1.00 \text{ kg}}{6.022 \times 10^{26} \text{ uma}} \times \frac{1 \text{ J}}{1 \text{ kg m}^2/\text{s}^2} \\ &= -2.37 \times 10^{-11} \text{ J}\end{aligned}$$

Ésta es la cantidad de energía que se libera cuando se forma un núcleo de flúor-19 a partir de 9 protones y 10 neutrones. La energía de unión nuclear de este núcleo es de 2.37×10^{-11} J, y representa la cantidad de energía necesaria para descomponer el núcleo en protones y neutrones individuales. Cuando se forma 1 mol de núcleos de flúor, por ejemplo, la energía liberada es

La energía de unión nuclear es una cantidad positiva.

$$\begin{aligned}\Delta E &= (-2.37 \times 10^{-11} \text{ J})(6.022 \times 10^{23}/\text{mol}) \\ &= -1.43 \times 10^{13} \text{ J/mol} \\ &= -1.43 \times 10^{10} \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Por consiguiente, la energía de unión nuclear es de 1.43×10^{10} kJ por cada mol de núcleos de flúor-19, una cantidad enorme si se considera que las entalpías de las reacciones químicas ordinarias son de sólo 200 kJ. Este procedimiento se aplica para calcular la energía de unión nuclear de cualquier núcleo.

Figura 23.2 Diagrama de la energía de unión nuclear por nucleón respecto del número de masa.

Como ya señalamos, la energía de unión nuclear es una medida de la estabilidad de un núcleo. Sin embargo, cuando se compara la estabilidad de dos núcleos cualesquiera se debe tomar en cuenta que tienen distinto número de nucleones; por esta razón, tiene más sentido utilizar la *energía de unión nuclear por nucleón,* que se define como

$$\text{energía de unión nuclear por nucleón} = \frac{\text{energía de unión nuclear}}{\text{número de nucleones}}$$

Para el núcleo de flúor-19,

$$\begin{aligned}\text{energía de unión nuclear por nucleón} &= \frac{2.37 \times 10^{-11}\ \text{J}}{19\ \text{nucleones}}\\ &= 1.25 \times 10^{-12}\ \text{J/nucleón}\end{aligned}$$

La energía de unión nuclear por nucleón permite comparar la estabilidad de todos los núcleos con una base común. En la figura 23.2 se muestra una gráfica de la variación de la energía de unión nuclear por nucleón en función del número de masa. Como podemos apreciar, la curva aumenta bruscamente. Las energías de unión por nucleón más altas corresponden a los elementos con un número de masa intermedio, entre 40 y 100, y son mayores para los elementos de la región del hierro, cobalto y níquel de la tabla periódica (grupo 8B). Esto significa que las fuerzas de atracción *neta* entre las partículas (protones y neutrones) son mayores para los núcleos de estos elementos.

En el ejemplo siguiente se realiza el cálculo de la energía de unión nuclear y la energía de unión nuclear por nucleón para un núcleo de yodo.

EJEMPLO 23.2

La masa atómica del $^{127}_{53}\text{I}$ es 126.9004 uma. Calcule la energía de unión nuclear de este núcleo y la correspondiente energía de unión nuclear por nucleón.

Estrategia Para calcular la energía de unión nuclear, primero determinamos la diferencia entre la masa del núcleo y la masa total de los protones y neutrones, con la cual obtenemos el déficit de masa. En seguida, aplicamos la ecuación (23.2) [$\Delta E = (\Delta m)c^2$].

(*continúa*)

Solución En el núcleo de yodo existen 53 protones y 74 neutrones. La masa de 53 átomos de ${}^{1}_{1}H$ es

$$53 \times 1.007825 \text{ uma} = 53.41473 \text{ uma}$$

y la masa de 74 neutrones es

$$74 \times 1.008665 \text{ uma} = 74.64121 \text{ uma}$$

Por tanto, la masa estimada para ${}^{127}_{53}I$ es de 53.41473 + 74.64121 = 128.05594 uma, y el déficit de masa es

$$\begin{aligned}\Delta m &= 126.9004 \text{ uma} - 128.05594 \text{ uma}\\ &= -1.1555 \text{ uma}\end{aligned}$$

La energía liberada es

$$\begin{aligned}\Delta E &= (\Delta m)c^2\\ &= (-1.1555 \text{ uma})(3.00 \times 10^8 \text{ m/s})^2\\ &= -1.04 \times 10^{17} \text{ uma} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2\end{aligned}$$

Luego, convertimos a una unidad de energía más familiar, es decir, a joules. Recuerde que 1 J = 1 kg $\cdot$ m^2/s^2. Por lo anterior necesitamos convertir uma a kg:

$$\begin{aligned}\Delta E &= -1.04 \times 10^{17} \frac{\text{uma} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2} \times \frac{1.00 \text{ g}}{6.022 \times 10^{23} \text{ uma}} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}}\\ &= -1.73 \times 10^{-10} \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2} = -1.73 \times 10^{-10} \text{ J}\end{aligned}$$

Por tanto, la energía de unión nuclear es 1.73×10^{-10} J. La energía de unión nuclear por nucleón se obtiene como sigue:

$$\frac{1.73 \times 10^{-10} \text{ J}}{127 \text{ nucleones}} = 1.36 \times 10^{-12} \text{ J/nucleón}$$

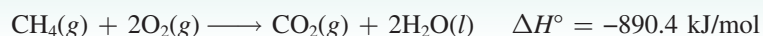
La relación neutrón/protón es de 1.4, la cual coloca al yodo-127 en el cinturón de estabilidad.

Problemas similares: 23.19, 23.20.

Ejercicio de práctica Calcule la energía de unión nuclear (en J) y la energía de unión nuclear por nucleón del ${}^{209}_{83}Bi$ (208.9804 uma).

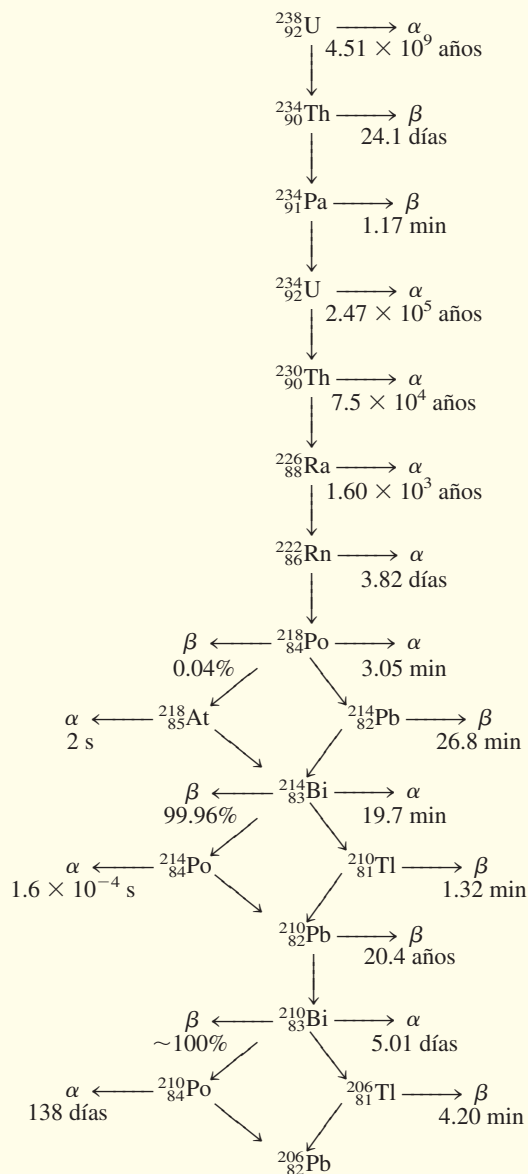
Revisión de conceptos

¿Cuál es el cambio en la masa (en kilogramos) para la siguiente reacción?

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l) \qquad \Delta H° = -890.4 \text{ kJ/mol}$$

23.3 Radiactividad natural

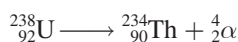
Los núcleos fuera de la banda de estabilidad y los que tienen más de 83 protones tienden a ser inestables. La radiactividad es la emisión espontánea de partículas, de radiación electromagnética o de ambas, por estos núcleos. Los principales tipos de radiación son: las partículas α (o núcleos de helio con dos cargas, He^{2+}), las partículas β (o electrones), los rayos γ, que son ondas electromagnéticas de longitud de onda muy corta (0.1 nm a 10^{-4} nm), la emisión de positrones y la captura de electrones.

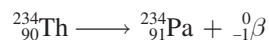
La desintegración de un núcleo radiactivo suele ser el comienzo de una ***serie de decaimiento radiactivo***, es decir, *una secuencia de reacciones nucleares que culmina en la forma-*

TABLA 23.3 Serie de decaimiento del uranio*

* El tiempo denota vida media.

ción de un isótopo estable. En la tabla 23.3 se muestra la serie de desintegración (decaimiento) del uranio-238, un isótopo que se encuentra en forma natural. Este esquema de desintegración, que se produce en 14 etapas, se conoce como *serie de decaimiento del uranio.* También se muestran las vidas medias de todos los productos intermedios.

Es importante poder balancear la reacción nuclear para cada una de las etapas de una serie de decaimiento radiactivo. Por ejemplo, el primer paso en la serie de decaimiento del uranio es la transformación del uranio-238 a torio-234, con la emisión de una partícula α. Así, la reacción es

$$^{238}_{92}U \longrightarrow {}^{234}_{90}Th + {}^{4}_{2}\alpha$$

El siguiente paso se representa como

$$^{234}_{90}\text{Th} \longrightarrow {}^{234}_{91}\text{Pa} + {}^{0}_{-1}\beta$$

y así sucesivamente. El isótopo radiactivo inicial en las etapas de decaimiento radiactivo se llama *padre*, y el producto se conoce como *hijo*.

Cinética de la desintegración radiactiva

Todos los procesos de desintegración radiactiva siguen cinéticas de primer orden. Por ello, la rapidez de decaimiento radiactivo en cualquier tiempo t está dada por

$$\text{rapidez de desintegración en un tiempo } t = \lambda N$$

donde λ es una constante de rapidez de primer orden y N el número de núcleos radiactivos que hay en un tiempo t. (Aquí utilizamos λ en vez de k para la constante de rapidez según la notación utilizada por los científicos nucleares). De acuerdo con la ecuación (13.3), el número de núcleos radiactivos a tiempo cero (N_0) y tiempo t (N_t) es

$$\ln \frac{N_t}{N_0} = -\lambda t$$

y la correspondiente vida media de la reacción está dada por la ecuación (13.5):

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{\lambda}$$

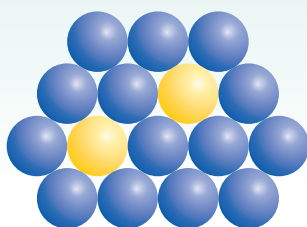
Las vidas medias (y por ello las constantes de rapidez) de los isótopos radiactivos varían mucho de un núcleo a otro. Por ejemplo, al examinar la tabla 23.3, encontramos dos casos extremos:

$$^{238}_{92}\text{U} \longrightarrow {}^{234}_{90}\text{Th} + {}^{4}_{2}\alpha \qquad t_{\frac{1}{2}} = 4.51 \times 10^{9} \text{ años}$$
$$^{214}_{84}\text{Po} \longrightarrow {}^{210}_{82}\text{Pb} + {}^{4}_{2}\alpha \qquad t_{\frac{1}{2}} = 1.6 \times 10^{-4} \text{ s}$$

No es necesario esperar que pasen 4.51 × 10^9 años para realizar una medición de la vida media del uranio-238. Su valor se puede calcular a partir de la constante de rapidez utilizando la ecuación (13.5).

La relación entre estas dos constantes de rapidez después de hacer la conversión a las mismas unidades de tiempo es de 1 × 10^{21}, un número demasiado grande. Además, las constantes de rapidez no se modifican con los cambios en las condiciones ambientales, como la temperatura y la presión. Estas características tan poco usuales no se observan en las reacciones químicas ordinarias (vea la tabla 23.1).

Revisión de conceptos

El hierro-59 (esferas amarillas) se desintegra hasta cobalto (esferas azules) a través de una desintegración beta con vida media de 45.1 días. *a*) Escriba una ecuación nuclear balanceada de este proceso. *b*) Con base en el siguiente diagrama, determine cuántas vidas medias han transcurrido.

Datación mediante desintegración radiactiva

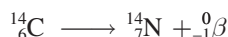
Las vidas medias de los isótopos radiactivos se utilizan como "relojes atómicos" para determinar la edad de ciertos objetos. En esta sección se describen algunos ejemplos de este procedimiento.

Datación con carbono radiactivo

Cuando los rayos cósmicos bombardean al nitrógeno atmosférico se genera el isótopo carbono-14:

$$^{14}_{7}\mathrm{N} + ^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow ^{14}_{6}\mathrm{C} + ^{1}_{1}\mathrm{H}$$

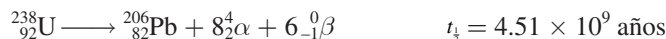
El isótopo radiactivo del carbono-14 se desintegra de acuerdo con la ecuación

$$^{14}_{6}\mathrm{C} \longrightarrow ^{14}_{7}\mathrm{N} + ^{0}_{-1}\beta$$

Esta serie de desintegración es el fundamento de la técnica de datación con carbono radiactivo descrita en la página 580.

Datación mediante los isótopos de uranio-238

Podemos considerar que el primer paso es el determinante de la rapidez en el proceso global.

Algunos de los productos intermedios de la serie de decaimiento del uranio tienen vidas medias muy largas (vea la tabla 23.3), por lo que esta serie resulta especialmente útil para estimar la edad de las rocas en la Tierra y de los objetos extraterrestres. La vida media para el primer paso ($^{238}_{92}\mathrm{U}$ a $^{234}_{90}\mathrm{Th}$) es de 4.51×10^9 años, es decir, unas 20 000 veces mayor que el segundo valor más alto (2.47×10^5 años), y que equivale a la vida media para la desintegración de $^{234}_{92}\mathrm{U}$ a $^{230}_{90}\mathrm{Th}$. Por consiguiente, como una buena aproximación, se puede suponer que la vida media de todo el proceso (es decir, desde $^{238}_{92}\mathrm{U}$ a $^{206}_{82}\mathrm{Pb}$) se rige sólo por el primer paso:

$$^{238}_{92}\mathrm{U} \longrightarrow ^{206}_{82}\mathrm{Pb} + 8^{4}_{2}\alpha + 6^{0}_{-1}\beta \qquad t_{\frac{1}{2}} = 4.51 \times 10^9 \text{ años}$$

En los minerales naturales de uranio deberíamos encontrar (tal como sucede) algunos isótopos de plomo-206 formados por el decaimiento radiactivo. Si se supone que el plomo no estaba presente cuando el mineral se formó y que éste no experimentó cambios químicos que favorecieran la separación del isótopo de plomo-206 del uranio-238 padre, es posible estimar la edad de las rocas a partir de la relación de masas de $^{206}_{82}\mathrm{Pb}$ a $^{238}_{92}\mathrm{U}$. La ecuación anterior indica que por cada mol, o 238 g, de uranio que se desintegra por completo, se forma 1 mol, o 206 g, de plomo. Si sólo se desintegra medio mol de uranio-238, la relación de masas entre $^{206}\mathrm{Pb}/^{238}\mathrm{U}$ se transforma en:

$$\frac{206 \text{ g}/2}{238 \text{ g}/2} = 0.866$$

y el proceso tardaría una vida media de 4.51×10^9 años para completarse (figura 23.3). Las relaciones de masa inferiores a 0.866 indican que la edad de las rocas es de menos de 4.51×10^9 años, y las relaciones mayores sugieren que las rocas son más viejas. Es interesante notar que los estudios que se basan en la serie de decaimiento del uranio y otras series de desintegración determinan la edad de las rocas más viejas y, por consiguiente, tal vez la edad de la Tierra misma en 4.5×10^9 o 4.5 miles de millones de años.

Figura 23.3 Después de una vida media, la mitad del uranio-238 original se convierte en plomo-206.

Datación mediante el uso de isótopos de potasio-40

Ésta es una de las técnicas más importantes en geoquímica. El isótopo radiactivo de potasio-40 se desintegra de distintas maneras, pero la más adecuada para datación es la desintegración por captura de electrones:

$$^{40}_{19}\mathrm{K} + ^{0}_{-1}e \longrightarrow ^{40}_{18}\mathrm{Ar} \qquad t_{\frac{1}{2}} = 1.2 \times 10^9 \text{ años}$$

La acumulación de gas argón-40 sirve para estimar la edad de un espécimen. Cuando se desintegra un átomo de potasio-40 en un mineral, el argón-40 queda atrapado en la red del mineral y sólo puede liberarse si el material se funde. Éste es el procedimiento que se sigue en el laboratorio para analizar las muestras de mineral. La cantidad exacta de argón-40 que hay en la muestra se puede medir con un espectrómetro de masas (vea la página 88). Con la relación de masas de argón-40 y de potasio-40 en el mineral, y la vida media de desintegración, es posible establecer la edad de las rocas que tienen entre millones y miles de millones de años.

23.4 Transmutación nuclear

La química nuclear sería un campo limitado si sólo se dedicara a estudiar los elementos radiactivos naturales. En este sentido, un experimento que realizó Rutherford en 1919, sugirió que era posible producir radiactividad por medios artificiales. Cuando Rutherford bombardeó una muestra de nitrógeno con partículas α, se llevó a cabo la siguiente reacción:

$$^{14}_{7}\text{N} + ^{4}_{2}\alpha \longrightarrow ^{17}_{8}\text{O} + ^{1}_{1}\text{p}$$

Con la emisión de un protón también se formó el isótopo de oxígeno-17. Esta reacción demostró, por primera vez, que era posible transformar un elemento en otro mediante el proceso de transmutación nuclear. A diferencia de la desintegración radiactiva, dicho proceso resulta a partir de la colisión de dos partículas.

Observe que el isótopo ^{17}O no es radiactivo.

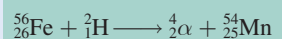
La reacción anterior se abrevia como $^{14}_{7}\text{N}(\alpha,\text{p})^{17}_{8}\text{O}$. Observe que en el paréntesis se escribe primero la partícula que se bombardea y después la partícula emitida. El ejemplo siguiente muestra el uso de esta notación para representar las transmutaciones nucleares.

EJEMPLO 23.3

Escriba la ecuación balanceada de la reacción nuclear $^{56}_{26}\text{Fe}(\text{d},\alpha)^{54}_{25}\text{Mn}$, donde d representa el núcleo de deuterio (es decir, $^{2}_{1}\text{H}$).

Estrategia Para escribir la ecuación nuclear balanceada, recuerde que el primer isótopo $^{56}_{26}\text{Fe}$ es el reactivo y el segundo isótopo $^{54}_{25}\text{Mn}$ es el producto. El primer símbolo entre paréntesis (d) es la partícula que se bombardea y el segundo (α) es la partícula emitida como resultado de una transmutación nuclear.

Solución La abreviatura indica que cuando el hierro-56 se bombardea con un núcleo de deuterio se forma el núcleo de manganeso-54 más una partícula α. Así que la ecuación de la reacción es

$$^{56}_{26}\text{Fe} + ^{2}_{1}\text{H} \longrightarrow ^{4}_{2}\alpha + ^{54}_{25}\text{Mn}$$

Verificación Asegúrese de que la suma de los números de masa y la suma de los números atómicos son las mismas en ambos lados de la ecuación.

Problemas similares: 23.33, 23.34.

Ejercicio de práctica Escriba la ecuación balanceada para $^{106}_{46}\text{Pd}(\alpha,\text{p})^{109}_{47}\text{Ag}$.

Los elementos transuránicos

Los aceleradores de partículas hicieron posible la síntesis de *elementos con números atómicos mayores de 92*, llamados ***elementos transuránicos***. Desde la preparación del neptunio ($Z =$ 93), en 1940, se han sintetizado otros 23 elementos transuránicos. Todos los isótopos de estos elementos son radiactivos. En la tabla 23.4 se incluyen algunos de estos elementos hasta $Z =$ 111 y las reacciones a través de las cuales se forman.

TABLA 23.4 Los elementos transuránicos

Número atómico	Nombre	Símbolo	Preparación
93	Neptunio	Np	$^{238}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{239}_{93}Np + ^{0}_{-1}\beta$
94	Plutonio	Pu	$^{239}_{93}Np \longrightarrow ^{239}_{94}Pu + ^{0}_{-1}\beta$
95	Americio	Am	$^{239}_{94}Pu + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{240}_{95}Am + ^{0}_{-1}\beta$
96	Curio	Cm	$^{239}_{94}Pu + ^{4}_{2}\alpha \longrightarrow ^{242}_{96}Cm + ^{1}_{0}n$
97	Berkelio	Bk	$^{241}_{96}Am + ^{4}_{2}\alpha \longrightarrow ^{243}_{97}Bk + 2^{1}_{0}n$
98	Californio	Cf	$^{242}_{96}Cm + ^{4}_{2}\alpha \longrightarrow ^{245}_{98}Cf + ^{1}_{0}n$
99	Einstenio	Es	$^{238}_{92}U + 15^{1}_{0}n \longrightarrow ^{253}_{99}Es + 7^{0}_{-1}\beta$
100	Fermio	Fm	$^{238}_{92}U + 17^{1}_{0}n \longrightarrow ^{255}_{100}Fm + 8^{0}_{-1}\beta$
101	Mendelevio	Md	$^{253}_{99}Es + ^{4}_{2}\alpha \longrightarrow ^{256}_{101}Md + ^{1}_{0}n$
102	Nobelio	No	$^{246}_{96}Cm + ^{12}_{6}C \longrightarrow ^{254}_{102}No + 4^{1}_{0}n$
103	Laurencio	Lr	$^{252}_{98}Cf + ^{10}_{5}B \longrightarrow ^{257}_{103}Lr + 5^{1}_{0}n$
104	Rutherfordio	Rf	$^{249}_{98}Cf + ^{12}_{6}C \longrightarrow ^{257}_{104}Rf + 4^{1}_{0}n$
105	Dubnio	Db	$^{249}_{98}Cf + ^{15}_{7}N \longrightarrow ^{260}_{105}Db + 4^{1}_{0}n$
106	Seaborgio	Sg	$^{249}_{98}Cf + ^{18}_{8}O \longrightarrow ^{263}_{106}Sg + 4^{1}_{0}n$
107	Bohrio	Bh	$^{209}_{83}Bi + ^{54}_{24}Cr \longrightarrow ^{262}_{107}Bh + ^{1}_{0}n$
108	Hassio	Hs	$^{208}_{82}Pb + ^{58}_{26}Fe \longrightarrow ^{265}_{108}Hs + ^{1}_{0}n$
109	Meitnerio	Mt	$^{209}_{83}Bi + ^{58}_{26}Fe \longrightarrow ^{266}_{109}Mt + ^{1}_{0}n$
110	Darmstadtio	Ds	$^{208}_{82}Pb + ^{62}_{28}Ni \longrightarrow ^{269}_{110}Ds + ^{1}_{0}n$
111	Roentgenio	Rg	$^{209}_{83}Bi + ^{64}_{28}Ni \longrightarrow ^{272}_{111}Rg + ^{1}_{0}n$

Aunque los elementos ligeros no suelen ser radiactivos, pueden adquirir esta propiedad al bombardear sus núcleos con las partículas apropiadas. Como vimos antes, es posible preparar el isótopo radiactivo de carbono-14 al bombardear nitrógeno-14 con neutrones. A su vez, el tritio $^{3}_{1}H$ se prepara mediante el siguiente bombardeo:

$$^{6}_{3}Li + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{3}_{1}H + ^{4}_{2}\alpha$$

El tritio se desintegra con la emisión de partículas β:

$$^{3}_{1}H \longrightarrow ^{3}_{2}He + ^{0}_{-1}\beta \qquad t_{\frac{1}{2}} = 12.5 \text{ años}$$

Figura 23.4 Diagrama esquemático de un acelerador de partículas ciclotrón. La partícula (un ion) que se va a acelerar comienza en el centro y es obligada a moverse en espiral mediante la influencia de campos eléctricos y magnéticos hasta que emerge a una velocidad alta. Los campos magnéticos son perpendiculares al plano de las des (llamadas así debido a su forma), las cuales son huecas y sirven como electrodos.

Muchos isótopos sintéticos se preparan empleando neutrones como proyectiles. Este método es en particular adecuado porque los neutrones no llevan carga y, por tanto, no son repelidos por los blancos: los núcleos. Por el contrario, si los proyectiles son partículas con carga positiva (por ejemplo, protones o partículas α), deben tener una energía cinética considerable para vencer la repulsión electrostática entre ellas mismas y los núcleos blanco. Un ejemplo es la síntesis de fósforo a partir de aluminio:

$$^{27}_{13}Al + ^{4}_{2}\alpha \longrightarrow ^{30}_{15}P + ^{1}_{0}n$$

Un *acelerador de partículas* utiliza campos eléctricos y magnéticos para incrementar la energía cinética de las especies cargadas para favorecer la reacción (figura 23.4). Si se alterna la polaridad (es decir, + y –) en unas placas especiales, las partículas se aceleran con una trayectoria en espiral. Cuando alcanzan la energía suficiente para iniciar la reacción nuclear deseada, se conducen fuera del acelerador para que hagan colisión con la sustancia blanco.

Figura 23.5 Sección de un acelerador de partículas.

Se han diseñado varios tipos de aceleradores de partículas; en uno de ellos las partículas se aceleran a través de una trayectoria lineal de unos 3 km (figura 23.5). En la actualidad es factible acelerar las partículas a velocidades por encima de 90% de la velocidad de la luz. (De acuerdo con la teoría de la relatividad de Einstein, es imposible que una partícula se mueva *a* la velocidad de la luz. La excepción es el fotón, cuya masa en reposo es cero.) Los físicos utilizan las partículas extremadamente energéticas generadas en los aceleradores para romper los núcleos atómicos en fragmentos. El estudio de estos fragmentos proporciona información valiosa acerca de la estructura y de las fuerzas de unión en el núcleo.

23.5 Fisión nuclear

En el proceso de ***fisión nuclear*** *se divide* un *núcleo pesado* (*número de masa* > *200*) *para formar núcleos más pequeños de masa intermedia y uno o más neutrones*. Este proceso libera gran cantidad de energía debido a que el núcleo pesado es menos estable que sus productos (vea la figura 23.2).

La primera reacción de fisión nuclear que se estudió fue la del uranio-235, bombardeado con neutrones lentos, cuya velocidad es comparable con la de las moléculas del aire a temperatura ambiente. En estas condiciones, el uranio-235 experimenta una fisión nuclear, como se muestra en la figura 23.6. En realidad, esta reacción es muy compleja, ya que en los productos

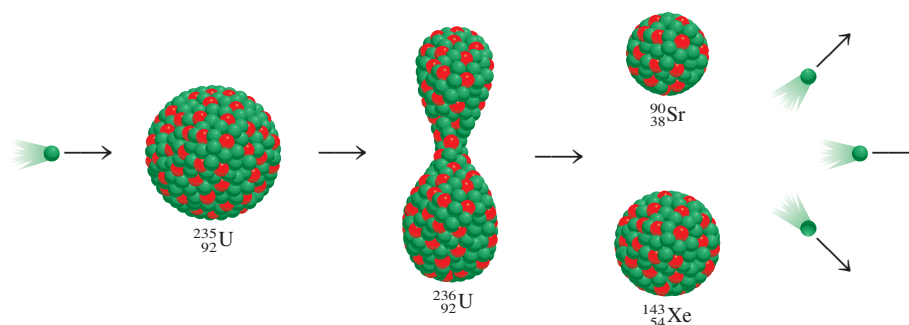



Figura 23.6 Fisión nuclear del ^{235}U. Cuando un núcleo de ^{235}U captura un neutrón (esfera verde), se fisiona para producir dos núcleos más pequeños. En promedio, se emiten 2.4 neutrones por cada núcleo de ^{235}U que se divide.

Figura 23.7 Rendimientos relativos de los productos resultantes de la fisión del ^{235}U como una función del número de masa.

de fisión nuclear se encuentran más de 30 elementos distintos (figura 23.7). La siguiente es una reacción representativa:

$$^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{90}_{38}Sr + ^{143}_{54}Xe + 3^{1}_{0}n$$

Aunque es posible provocar una fisión en muchos núcleos pesados, sólo la fisión del uranio-235, que se encuentra en forma natural, y la del isótopo artificial plutonio-239, tienen cierta importancia práctica. La tabla 23.5 muestra las energías de unión nuclear del uranio-235 y de sus productos de fisión. La energía de unión nuclear por nucleón para el uranio-235 es menor que la suma de las energías de unión del estroncio-90 y del xenón-143. Por consiguiente, cuando un núcleo de uranio-235 se divide en dos núcleos más pequeños, se libera cierta cantidad de energía. La magnitud de esta energía se calcula en seguida. La diferencia entre las energías de unión de los reactivos y de los productos es $(1.23 \times 10^{-10} + 1.92 \times 10^{-10})$ J – (2.82×10^{-10}) J o 3.3×10^{-11} J por núcleo de uranio-235. Para 1 mol de uranio-235, la energía liberada sería $(3.3 \times 10^{-11}) \times (6.02 \times 10^{23})$ o 2.0×10^{13} J. Ésta es una reacción demasiado exotérmica, si se considera que el calor de combustión de una tonelada de carbón es de sólo unos 5×10^{7} J.

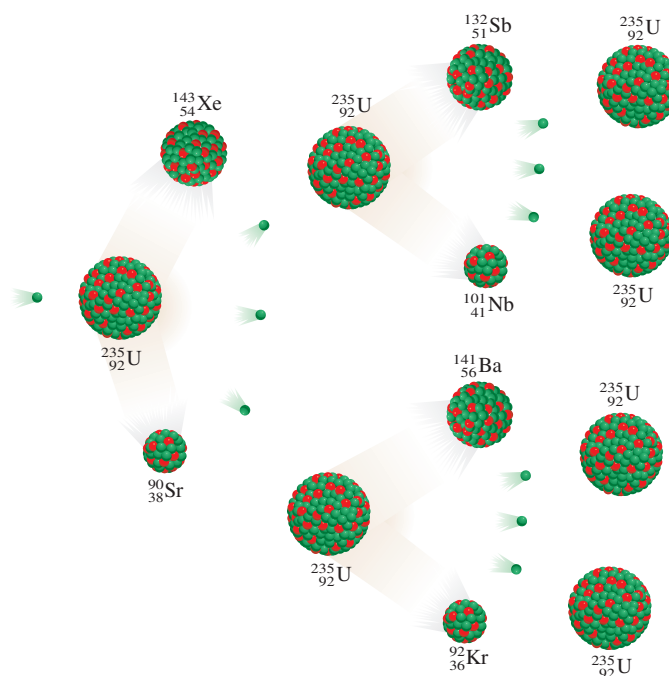
La característica sobresaliente de la fisión del uranio-235 no es la enorme cantidad de energía liberada, sino el hecho de que la fisión produce más neutrones que los que se capturaron al inicio del proceso. Por esta propiedad es posible que se presente una ***reacción nuclear en cadena***, es decir, *una secuencia autosuficiente de reacciones de fisión nuclear.* Los neutrones generados en las etapas iniciales de la fisión pueden inducir fisión en otros núcleos de uranio-235, que a su vez producen más neutrones, y así sucesivamente. En menos de un segundo la reacción se vuelve incontrolable, liberando una gran cantidad de calor a los alrededores.

TABLA 23.5

Energías de unión nuclear del ^{235}U y sus productos de fisión

	Energía de unión nuclear
^{235}U	2.82×10^{-10} J
^{90}Sr	1.23×10^{-10} J
^{143}Xe	1.92×10^{-10} J

Para que se lleve a cabo una reacción en cadena, es preciso que la muestra tenga suficiente uranio-235 para capturar los neutrones; de lo contrario, muchos neutrones escaparán de la muestra y la reacción en cadena no progresará. En esta situación se dice que la masa de la muestra es *subcrítica*. La figura 23.8 ilustra lo que sucede cuando la cantidad de material fisionable es igual a o mayor que la ***masa crítica***, es decir, *la mínima masa del material fisionable necesaria para generar una reacción nuclear en cadena*. En este caso, los núcleos de uranio-235 capturarán la mayor parte de los neutrones y se formará una reacción en cadena.

Figura 23.8 Si está presente una masa crítica, otro núcleo de ^{235}U capturará muchos de los neutrones emitidos durante el proceso de fisión y ocurrirá una reacción en cadena.

La bomba atómica

La fisión nuclear se aplicó por primera vez para fabricar la bomba atómica. ¿Cómo se construyó y se hizo detonar esta bomba? El factor crucial en el diseño de la bomba es su masa crítica. Una bomba atómica pequeña equivale a 20 000 toneladas de TNT (trinitrotolueno). Ya que una tonelada de este material libera alrededor de 4×10^9 J de energía, 20 000 toneladas producirían 8×10^{13} J. Antes vimos que durante la fisión de 1 mol, o 235 g, de uranio-235 se liberan 2.0×10^{13} J de energía. Entonces, la masa del isótopo presente en una bomba pequeña debe ser por lo menos

$$235 \text{ g} \times \frac{8 \times 10^{13} \text{ J}}{2.0 \times 10^{13} \text{ J}} \approx 1 \text{ kg}$$

Por razones obvias, una bomba atómica nunca se ensambla con la masa crítica ya instalada, más bien se forma mediante un explosivo convencional, como el TNT, para forzar la unión de las secciones fisionables, como se muestra en la figura 23.9. Los neutrones de una fuente situada en el centro del dispositivo disparan la reacción nuclear en cadena. El uranio-235 fue el material fisionable empleado en la bomba lanzada sobre Hiroshima, Japón, el 6 de agosto de 1945. En la bomba que se hizo explotar en Nagasaki tres días después, se utilizó plutonio-239. Las reacciones de fisión que se generaron fueron similares en ambos casos, como lo fue la magnitud de la destrucción.

Figura 23.9 Diagrama esquemático de una bomba atómica. Los explosivos de TNT se encienden primero. La explosión obliga a las secciones de material fisionable a juntarse hasta formar una cantidad considerablemente mayor a la de la masa crítica.

Reactores nucleares

Una aplicación de la fisión nuclear con fines pacíficos, aunque controvertida, es la generación de electricidad aprovechando el calor de una reacción en cadena controlada en un reactor nuclear. Los reactores nucleares suelen proporcionar alrededor de 20% de la energía eléctrica en Estados Unidos. Ésta es una contribución pequeña, aunque nada despreciable, para la producción de energía de ese país. En la actualidad operan varios tipos de reactores nucleares; en seguida se analizarán las características principales de tres de ellos, así como sus ventajas y desventajas.

Reactores de agua ligera

Gran parte de los reactores nucleares que se usan en Estados Unidos son *reactores de agua ligera.* En la figura 23.10 se presenta un diagrama esquemático de este tipo de reactor, y en la figura 23.11, el proceso de reabastecimiento de combustible en el centro o núcleo de un reactor nuclear.

La velocidad de los neutrones es un aspecto importante del proceso de fisión. Los neutrones lentos dividen el núcleo de uranio-235 con más eficiencia que los neutrones rápidos. Como las reacciones de fisión son demasiado exotérmicas, los neutrones generados suelen alcanzar altas velocidades; para que el proceso sea más eficiente, es preciso disminuir su velocidad antes de utilizarlos para inducir la desintegración nuclear. Para ello, los científicos utilizan *sustancias que pueden reducir la energía cinética de los neutrones*, y que se conocen como ***moderadores***. Un buen moderador debe satisfacer varios requisitos: no debe ser tóxico ni costoso (en virtud de que se necesitan grandes cantidades), debe resistir la conversión a una sustancia radiactiva por el bombardeo de neutrones; además, debe ser fluido para que también sirva como refrigerante. Ninguna sustancia cumple con todos estos requisitos, aunque el agua es la que se acerca más que cualquiera de las otras sustancias que se han considerado. Los reactores nucleares que utilizan agua (H_2O) como moderador se llaman reactores de agua ligera porque el $^1_1$H es el isótopo más ligero del hidrógeno.

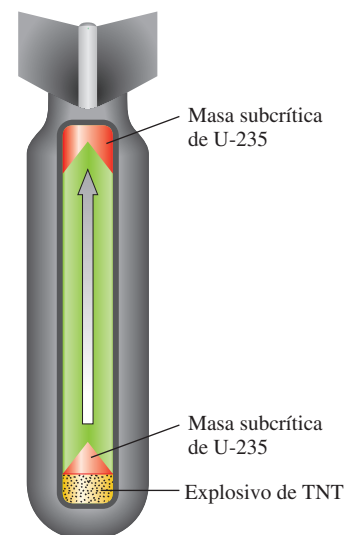
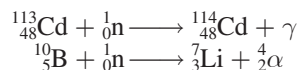



Figura 23.10 Diagrama esquemático de un reactor de fisión nuclear. El proceso de fisión está controlado por barras de cadmio o boro. El calor generado por el proceso se utiliza para producir vapor de agua para la generación de electricidad mediante un sistema de intercambio calorífico.

Figura 23.11 Reabastecimiento de combustible en el núcleo de un reactor nuclear.

Figura 23.12 Óxido de uranio, U_3O_8.

El combustible del reactor nuclear es uranio, casi siempre en forma de su óxido, U_3O_8 (figura 23.12). El uranio que se halla en forma natural contiene alrededor de 0.7% del isótopo de uranio-235, y es una concentración muy baja como para mantener una reacción en cadena. Para que un reactor de agua ligera opere con eficacia, el uranio-235 se debe enriquecer hasta una concentración de 3 o 4%. En principio, la diferencia principal entre una bomba atómica y un reactor nuclear estriba en que la reacción en cadena que se lleva a cabo en este último está bajo control permanente. El factor que limita la velocidad de la reacción es el número de neutrones presentes, y se puede controlar bajando barras de cadmio o de boro entre los elementos combustibles. Estas barras capturan los neutrones de acuerdo con las ecuaciones siguientes

$$^{113}_{48}\text{Cd} + {}^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow {}^{114}_{48}\text{Cd} + \gamma$$
$$^{10}_{5}\text{B} + {}^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow {}^{7}_{3}\text{Li} + {}^{4}_{2}\alpha$$

donde γ denota los rayos gamma. Sin las barras de control el calor generado fundiría el centro del reactor y el material radiactivo se escaparía al medio ambiente.

Los reactores nucleares tienen sistemas de enfriamiento muy elaborados. Absorben el calor que se desprende en la reacción nuclear y lo transfieren fuera del centro del reactor, donde se utiliza para generar suficiente vapor de agua para hacer funcionar un generador de electricidad. En este aspecto, una planta de energía nuclear es semejante a una planta de energía convencional que quema combustibles fósiles. En ambos casos se necesitan grandes cantidades de agua de enfriamiento para condensar el vapor que se vuelve a utilizar. Por ello, la mayor parte de las plantas de energía nuclear se construyen cerca de un río o de un lago, aunque por desgracia este método de enfriamiento ocasiona contaminación térmica (vea la sección 12.4).

Reactores de agua pesada

Otros tipos de reactores nucleares utilizan D_2O (o agua pesada) como moderador en lugar de H_2O. El deuterio absorbe los neutrones con menos eficiencia que el hidrógeno, por lo que el

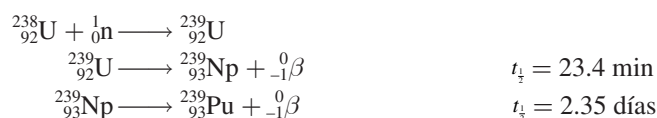
reactor es más eficiente y no requiere uranio enriquecido. El hecho de que el deuterio sea un moderador menos eficiente tiene un impacto negativo en la operación del reactor porque se fugan más neutrones de éste, aunque esta desventaja no es tan importante.

Con el reactor de agua pesada ya no es necesario construir costosas instalaciones para enriquecer el uranio. Sin embargo, el D_2O se debe preparar por destilación fraccionada o por electrólisis de agua común, y puede resultar muy costoso si se considera la cantidad de agua que utiliza un reactor nuclear. En los países donde abunda la energía hidroeléctrica, el costo de producción de D_2O por electrólisis resulta razonablemente bajo. En la actualidad, Canadá es el único país que utiliza reactores nucleares de agua pesada con éxito. El hecho de que no se requiera uranio enriquecido en reactores de este tipo permite a un país disfrutar los beneficios de la energía nuclear sin comprometerse en las actividades íntimamente ligadas con la tecnología bélica.

Reactores autorregeneradores

El ***reactor autorregenerador*** utiliza uranio como combustible, pero, a diferencia de un reactor nuclear convencional, *produce más material fisionable que el que consume*.

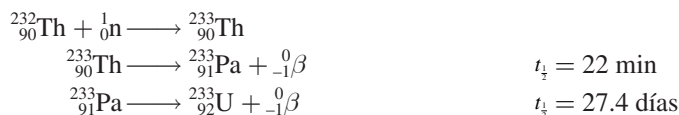
Sabemos que cuando el uranio-238 es bombardeado con neutrones rápidos, se llevan a cabo las siguientes reacciones:

$$^{238}_{92}\text{U} + ^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow ^{239}_{92}\text{U}$$
$$^{239}_{92}\text{U} \longrightarrow ^{239}_{93}\text{Np} + ^{0}_{-1}\beta \qquad t_{\frac{1}{2}} = 23.4 \text{ min}$$
$$^{239}_{93}\text{Np} \longrightarrow ^{239}_{94}\text{Pu} + ^{0}_{-1}\beta \qquad t_{\frac{1}{2}} = 2.35 \text{ días}$$

El plutonio-239 forma óxido de plutonio, el cual se puede separar fácilmente del uranio.

De esta manera, el uranio-238 que no se fisiona se convierte al isótopo fisionable plutonio-239 (figura 23.13).

En un reactor autorregenerador convencional, el combustible nuclear con uranio-235 o plutonio-239 se mezcla con uranio-238 para que la autorregeneración se lleve a cabo en el centro del reactor. Por cada núcleo de uranio-235 (o plutonio-239) que se fisiona, el uranio-238 captura más de un neutrón para generar plutonio-239. Así, la reserva de material fisionable aumenta de modo constante a medida que se consume el combustible nuclear inicial. Para regenerar la cantidad de combustible comparable a la que reabastecería el reactor original, así como para abastecer de combustible a otro reactor nuclear de dimensiones similares, se necesitan de siete a diez años. Este lapso de tiempo se conoce como *tiempo de duplicación.*

El $^{232}_{90}\text{Th}$ es otro isótopo fértil. Tras la captura de neutrones lentos el torio se transmuta en uranio-233, el cual, al igual que el uranio-235, es un isótopo fisionable:

$$^{232}_{90}\text{Th} + ^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow ^{233}_{90}\text{Th}$$
$$^{233}_{90}\text{Th} \longrightarrow ^{233}_{91}\text{Pa} + ^{0}_{-1}\beta \qquad t_{\frac{1}{2}} = 22 \text{ min}$$
$$^{233}_{91}\text{Pa} \longrightarrow ^{233}_{92}\text{U} + ^{0}_{-1}\beta \qquad t_{\frac{1}{2}} = 27.4 \text{ días}$$

El uranio-233 ($t_{\frac{1}{2}} = 1.6 \times 10^5$ años) es muy estable, y puede almacenarse por largo tiempo.

Aunque el uranio-238 y el torio-232 son, hasta cierto punto, abundantes en la corteza terrestre (4 ppm y 12 ppm, en masa, respectivamente), el desarrollo de los reactores autorregeneradores ha sido muy lento. A la fecha, en Estados Unidos no existe un solo reactor de cría en operación, y otros países, como Francia y Rusia, han construido muy pocos. El principal problema es el financiamiento: construir un reactor autorregenerador es más costoso que un reactor convencional, y representa mayores dificultades técnicas. Por ello, su futuro, al menos en Estados Unidos, es más bien incierto.

Figura 23.13 El resplandor rojo del óxido de plutonio radiactivo, PuO_2.

Peligros de la energía nuclear

Muchas personas, sobre todo ambientalistas, consideran que la fisión nuclear es un método indeseable para producir energía. Muchos productos de fisión, como el estroncio-90, son isóto-

QUÍMICA *en acción*

El reactor de fisión nuclear de la naturaleza

Todo empezó con un análisis de rutina en mayo de 1972 en la planta de procesamiento de combustible nuclear en Pierrelatte, Francia. Un miembro del equipo de trabajo estaba verificando la proporción de isótopos de U-235 con respecto a U-238 en una mena de uranio, y el resultado que obtuvo fue desconcertante. Se sabía desde hacía mucho tiempo que la abundancia natural relativa del U-235 y U-238 es de 0.7202% y 99.2798%, respectivamente. No obstante, en este caso la cantidad de U-235 presente era sólo de 0.7171%. Esto podría parecer una desviación mínima, pero las mediciones eran tan precisas que esta diferencia se consideró muy significativa. La mena habría provenido de la mina Oklo en la República de Gabón, un pequeño país en la costa oeste de África. Análisis posteriores de otras muestras mostraron que algunas contenían incluso menos U-235; en algunos casos tan poco como 0.44%.

La explicación lógica de los bajos porcentajes de U-235 fue que una reacción de fisión nuclear en la mina debió haber consumido una parte de los isótopos de U-235. ¿Pero cómo sucedió esto? Hay varias condiciones en las cuales puede presentarse una reacción de fisión nuclear. En presencia de agua pesada, por ejemplo, es factible que se suscite una reacción en cadena con uranio no enriquecido. Sin agua pesada, tal reacción podría todavía ocurrir si la mena de uranio y el moderador estuvieran distribuidos de acuerdo con algunas restricciones geométricas específicas en el lugar de la reacción. Ambas posibilidades parecen inverosímiles. La explicación más factible es que el uranio originalmente presente en la mina fue enriquecido con U-235, y que se presentó una reacción de fisión nuclear con agua ligera, como en un reactor nuclear convencional.

Como se mencionó antes, la ocurrencia natural del U-235 es de 0.7202%, pero no siempre ha sido tan baja. La vida media de U-235 y U-238 es de 700 millones y 4 510 millones de años, respectivamente. Esto significa que el U-235 debe haber sido *más* abundante en el pasado, debido a que tiene una vida media más corta. De hecho, en la época en que la Tierra se formó, la abundancia natural del U-235 fue de 17%. Como la concentración más baja de U-235 requerida para que un reactor de fisión funcione es de 1%, una reacción nuclear en cadena habría tenido lugar hace 400 millones de años. Al analizar las cantidades de productos de la fisión radiactiva dejados en la mena, los científicos concluyeron que el "reactor" de Gabón operó hace casi 2 mil millones de años atrás.

Tener una muestra de uranio enriquecido es sólo una de las condiciones para iniciar una reacción en cadena controlada. También debe haber una cantidad suficiente de la mena y un moderador apropiado presente. Parece que, como resultado de una transformación geológica, la mena de uranio fue continuamente arrastrada hacia la región de Oklo para producir depósitos concentrados. El moderador necesario para el proceso de fisión fue, en gran medida, el agua, presente en forma de agua de la cristalización en la mena sedimentaria.

Así, como parte de una serie de eventos extraordinarios, un reactor de fisión nuclear natural operó en la época en que las primeras formas de vida aparecieron sobre la Tierra. Como sucede con frecuencia en las misiones científicas, los humanos no necesariamente son innovadores, sino sólo imitadores de la naturaleza.

Fotografía de la mina de pozo abierto del depósito de uranio en Gabón que reveló más de una docena de zonas donde alguna vez ocurrió una fisión nuclear.

pos radiactivos peligrosos con vida media larga. El plutonio-239, producido en los reactores autorregeneradores, y que se emplea como combustible nuclear, es una de las sustancias más tóxicas que se conocen, ya que emite partículas α con vida media de 24 400 años.

Los accidentes nucleares también representan graves peligros. El accidente que ocurrió en 1979 en el reactor de Three Mile Island, en Pensilvania, atrajo la atención pública, por primera vez, sobre el peligro potencial de las plantas nucleares. En este caso, fue poca la radiación que se escapó del reactor, pero la planta se cerró por más de una década mientras se hacían las reparaciones y se aplicaban las medidas de seguridad necesarias. Unos cuantos años después (el 26 de abril de 1986), un reactor de la planta nuclear de Chernobyl, en Ucrania, se salió de control. El fuego y la explosión que siguieron liberaron gran cantidad de material radiactivo al ambiente. La gente que trabajaba cerca de la planta falleció semanas después como consecuencia de la exposición a la intensa radiación. El efecto a largo plazo de la lluvia radiactiva derivada de este accidente aún no se valora por completo, aunque la agricultura y la producción de lácteos ya se han visto afectadas. El número de muertes potenciales por cáncer, atribuible a la contaminación por radiación, se calcula de entre unos miles a más de 100 000.

Además del riesgo de accidentes, el problema de la disposición de los desechos radiactivos aún no se resuelve de modo satisfactorio, ni siquiera durante la operación segura de las plantas nucleares. Se han propuesto diversas formas para almacenar o desechar los desperdicios radiactivos, incluyendo la construcción de cementerios subterráneos o cementerios en el subsuelo marino, o enterrar los desechos en formaciones geológicas profundas; pero ninguno de estos sitios demuestra ser absolutamente seguro a largo plazo. La fuga de los desechos radiactivos hacia los mantos freáticos podría poner en peligro comunidades enteras. El sitio ideal para guardar estos desechos sería el Sol, donde un poco más de radiación no haría mucha diferencia, pero una operación de este tipo requiere una confiabilidad de 100% en la tecnología espacial.

El vidrio fundido se vierte sobre los desechos nucleares antes de enterrarlos.

Por todos estos peligros, el futuro de los reactores nucleares es incierto. Lo que una vez pareció ser la solución definitiva a nuestras necesidades de energía en el siglo XXI, ahora se debate y cuestiona tanto por la comunidad científica como por la gente común, y tal parece que la controversia continuará por algún tiempo.

23.6 Fusión nuclear

A diferencia del proceso de fisión nuclear, la **fusión nuclear**, es decir, *la combinación de pequeños núcleos en otros más grandes*, está exenta, en gran parte, del problema asociado con la disposición de los desechos.

Para los elementos más ligeros, la estabilidad nuclear aumenta con el número de masa (figura 23.2). Este comportamiento sugiere que si dos núcleos ligeros se combinan o se fusionan para formar un núcleo más grande y estable, se liberará una cantidad considerable de energía en el proceso. Ésta es la base de la investigación continua para el aprovechamiento de la fusión nuclear en la producción de energía.

La fusión nuclear es un proceso continuo en el Sol, el cual se compone principalmente de hidrógeno y helio. En su interior, donde las temperaturas alcanzan cerca de 15 millones de grados Celsius, se supone que se llevan a cabo las siguientes reacciones de fusión:

$$
\begin{aligned}
{}^{1}_{1}\text{H} + {}^{2}_{1}\text{H} &\longrightarrow {}^{3}_{2}\text{He} \\
{}^{3}_{2}\text{He} + {}^{3}_{2}\text{He} &\longrightarrow {}^{4}_{2}\text{He} + 2{}^{1}_{1}\text{H} \\
{}^{1}_{1}\text{H} + {}^{1}_{1}\text{H} &\longrightarrow {}^{2}_{1}\text{H} + {}^{\;\,0}_{+1}\beta
\end{aligned}
$$

La fusión nuclear mantiene la temperatura en el interior del Sol a casi 15 millones de °C.

Las reacciones de fusión suelen llamarse también ***reacciones termonucleares,*** porque *se llevan a cabo sólo a temperaturas muy elevadas*.

Reactores de fusión

La preocupación principal al elegir el proceso de fusión nuclear adecuado para la producción de energía es la temperatura necesaria para llevar a cabo el proceso. Algunas reacciones promisorias son:

Reacción	Energía liberada
${}^{2}_{1}H + {}^{2}_{1}H \longrightarrow {}^{3}_{1}H + {}^{1}_{1}H$	6.3×10^{-13} J
${}^{2}_{1}H + {}^{3}_{1}H \longrightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{1}_{0}n$	2.8×10^{-12} J
${}^{6}_{3}Li + {}^{2}_{1}H \longrightarrow 2{}^{4}_{2}He$	3.6×10^{-12} J

Para superar las fuerzas de repulsión entre los núcleos, estas reacciones se llevan a cabo a temperaturas extremadamente altas, del orden de 100 millones de grados Celsius. La primera reacción es en particular atractiva porque la disponibilidad de deuterio es prácticamente inagotable. El volumen total de agua en la Tierra es cercano a 1.5×10^{21} L. Dado que la abundancia natural de deuterio es de 1.5×10^{-2} %, esta cantidad representa un total de 4.5×10^{21} g o 5.0×10^{15} toneladas. El costo que representa preparar el deuterio es mínimo comparado con el valor de la energía liberada en la reacción.

En contraste con el proceso de fisión, la fusión nuclear parece ser una fuente de energía muy promisoria, al menos "en teoría". Aunque la contaminación térmica pudiera ser un problema, la fusión tiene las siguientes ventajas: 1) los combustibles son baratos y casi inagotables, y 2) el proceso genera pocos desperdicios radiactivos. Si una máquina de fusión dejara de funcionar, se apagaría completa e instantáneamente, sin peligro de que se fundiera.

Si la fusión nuclear es tan especial, ¿por qué no existe al menos un reactor de fusión que produzca energía? Aunque se dispone del conocimiento científico para diseñarlo, aún no se han superado las dificultades técnicas. El problema fundamental es encontrar la forma de mantener unidos a los núcleos el tiempo suficiente y a la temperatura apropiada para que se lleve a cabo la fusión. Las moléculas no pueden existir a temperaturas cercanas a 100 millones de grados Celsius, además, todos o la mayoría de los átomos quedarían despojados de sus electrones. Este *estado de materia es una mezcla gaseosa de iones positivos y electrones* conocida como **plasma**. Lograr contener este plasma es una tarea formidable. ¿Qué recipiente sólido puede existir a tales temperaturas? Ninguno, a menos que la cantidad de plasma sea pequeña; pero entonces la superficie del sólido enfriaría de inmediato la muestra y apagaría la reacción de fusión. Este problema se puede resolver empleando un *confinamiento magnético*. Como el plasma se compone de partículas cargadas que se mueven a velocidades elevadas,

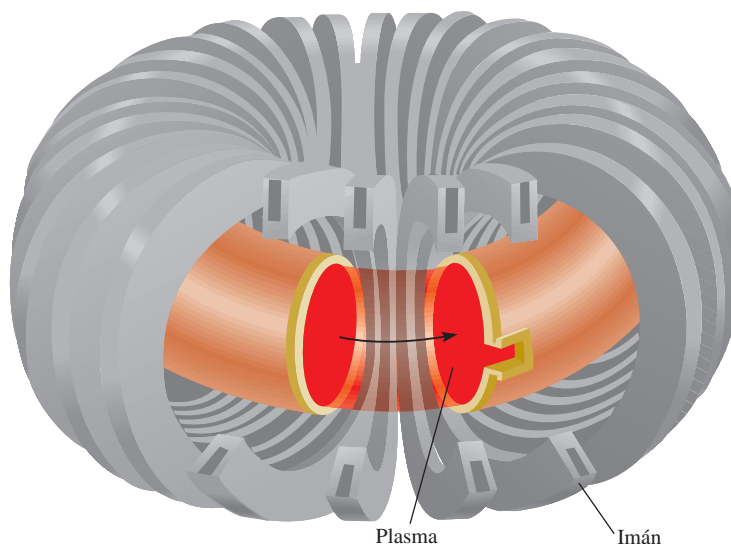



Figura 23.14 Diseño del confinamiento del plasma magnético llamado tokamak.

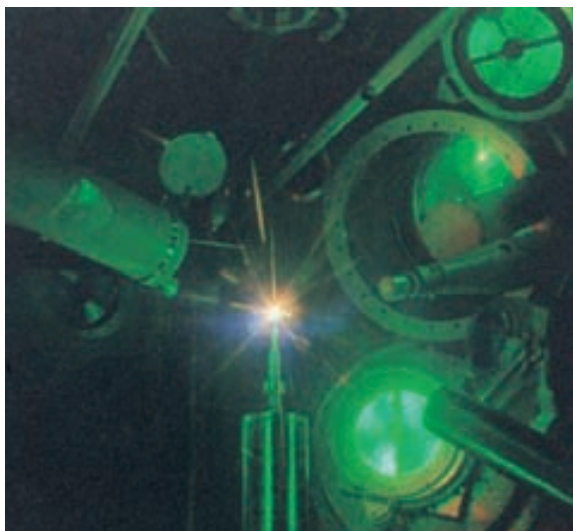



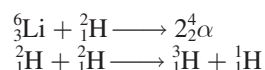
Figura 23.15 Esta reacción de fusión a pequeña escala se creó en el Lawrence Livermore National Laboratory utilizando el láser más potente del mundo, el Nova.

un campo magnético ejercería fuerza sobre él. Como se ilustra en la figura 23.14, el plasma confinado en un campo magnético complejo se mueve a través de un túnel en forma de dona. Así, el plasma nunca entra en contacto con las paredes del recipiente.

Otro diseño prometedor es el que utiliza rayos láser de alta potencia para iniciar la reacción de fusión. En las pruebas que se llevan a cabo, varios rayos láser transfieren energía a una pequeña pastilla de combustible. Los rayos calientan la pastilla y provocan su *implosión*, es decir, se colapsa desde todos los puntos y se comprime hasta que su volumen es mínimo (figura 23.15); como consecuencia se lleva a cabo la fusión. Al igual que el método de confinamiento magnético, la fusión con rayos láser presenta varias dificultades técnicas que aún se deben resolver antes de ponerla en práctica en gran escala.

La bomba de hidrógeno

Los problemas técnicos inherentes al diseño de un reactor de fusión nuclear no interfieren en la producción de una bomba de hidrógeno, a la que también se le llama bomba termonuclear. En este caso, el objetivo es tener toda la potencia, no el control. La bomba de hidrógeno no contiene hidrógeno o deuterio gaseosos, sino deuteruro de litio sólido (LiD), que se puede empaquetar fuertemente. La detonación de una bomba de hidrógeno sucede en dos etapas: primero hay una reacción de fisión y luego una de fusión. La temperatura necesaria para esta última se logra con una bomba atómica; en cuanto ésta explota, se llevan a cabo las siguientes reacciones, que liberan cantidades enormes de energía (figura 23.16):

$$^{6}_{3}\text{Li} + {}^{2}_{1}\text{H} \longrightarrow 2\,^{4}_{2}\alpha$$
$$^{2}_{1}\text{H} + {}^{2}_{1}\text{H} \longrightarrow {}^{3}_{1}\text{H} + {}^{1}_{1}\text{H}$$

En una bomba de fusión no hay masa crítica, y la fuerza de la explosión sólo está limitada por la cantidad de reactivos presentes. Se dice que las bombas termonucleares son "más limpias" que las bombas atómicas, porque los únicos isótopos radiactivos que producen son los productos de la fisión inicial y el tritio, que es un emisor débil de partículas β ($t_{\frac{1}{2}} = 12.5$ años). Sin embargo, la bomba de fusión puede tener efectos más nocivos para el medio ambiente si en su construcción se incorpora algún material no fisionable, como el cobalto. Al ser bombardeado por los neutrones, el cobalto-59 se transforma en cobalto-60, que es un emisor poderoso de rayos γ, cuya vida media es de 5.2 años. Los isótopos radiactivos de cobalto en los fragmentos o en la lluvia radiactiva de una explosión termonuclear podrían ser fatales para los sobrevivientes a la explosión inicial.

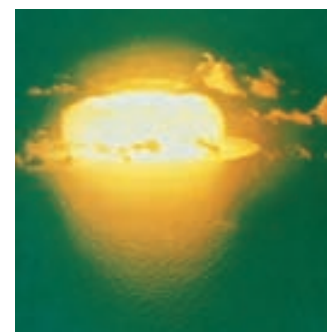



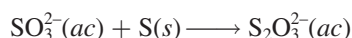
Figura 23.16 Explosión de una bomba termonuclear.

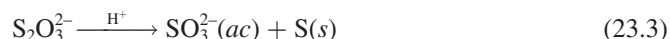
23.7 Aplicaciones de los isótopos

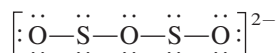
Los isótopos radiactivos y los isótopos estables semejantes tienen muchas aplicaciones en la ciencia y la medicina. Antes describimos el uso de éstos para estudiar los mecanismos de reacción (vea la sección 13.5) y establecer la edad de los objetos (página 580 y sección 23.3). En este apartado analizaremos algunos ejemplos más.

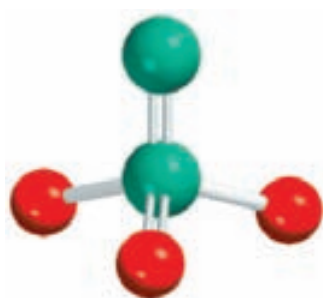
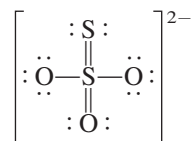
Resolución de estructuras

La fórmula del ion tiosulfato es $S_2O_3^{2-}$. Durante varios años, los químicos dudaron de que los dos átomos de azufre ocuparan posiciones equivalentes en el ion. El ion tiosulfato se prepara por tratamiento del ion sulfito con azufre elemental:

$$SO_3^{2-}(ac) + S(s) \longrightarrow S_2O_3^{2-}(ac)$$

Cuando el tiosulfato se trata con ácido diluido se invierte la reacción, el ion sulfito se regenera y el azufre elemental precipita:

$$S_2O_3^{2-} \xrightarrow{H^+} SO_3^{2-}(ac) + S(s) \qquad (23.3)$$

Si esta secuencia se inicia con azufre elemental enriquecido con el isótopo radiactivo azufre-35, éste actúa como una "etiqueta" para los átomos de S. Toda la marca radiactiva se encuentra en el precipitado de azufre de la ecuación (23.3), y ninguna aparece en los iones sulfito finales. Es claro entonces que los dos átomos de azufre del ion $S_2O_3^{2-}$ no tienen equivalencia estructural, como sería el caso

$$[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{S}}-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{S}}-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:]^{2-}$$

$S_2O_3^{2-}$

En otras palabras, el isótopo radiactivo estaría presente tanto en el precipitado de azufre elemental como en el ion sulfito. A partir de los estudios espectroscópicos, ahora sabemos que la estructura del ion tiosulfato es

Estudio de la fotosíntesis

Los isótopos tienen muchas aplicaciones en el estudio de la fotosíntesis. La reacción global de este proceso se representa como

$$6CO_2 + 6H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

Como se describió en la sección 13.5, el isótopo de ^{18}O se utilizó para determinar el origen del O_2. El isótopo radiactivo ^{14}C ayudó a determinar la trayectoria del carbono en la fotosíntesis. Fue posible aislar los productos intermediarios de la fotosíntesis y medir la cantidad de radiactividad en cada compuesto de carbono a partir de $^{14}CO_2$. De este modo, se pudo trazar con facilidad la ruta desde el CO_2, pasando por los compuestos intermediarios, hasta llegar al carbohidrato. *Los isótopos de un elemento, en particular los isótopos radiactivos que se utilizan para seguir la ruta de los átomos en un proceso químico o biológico,* se llaman ***trazadores***.

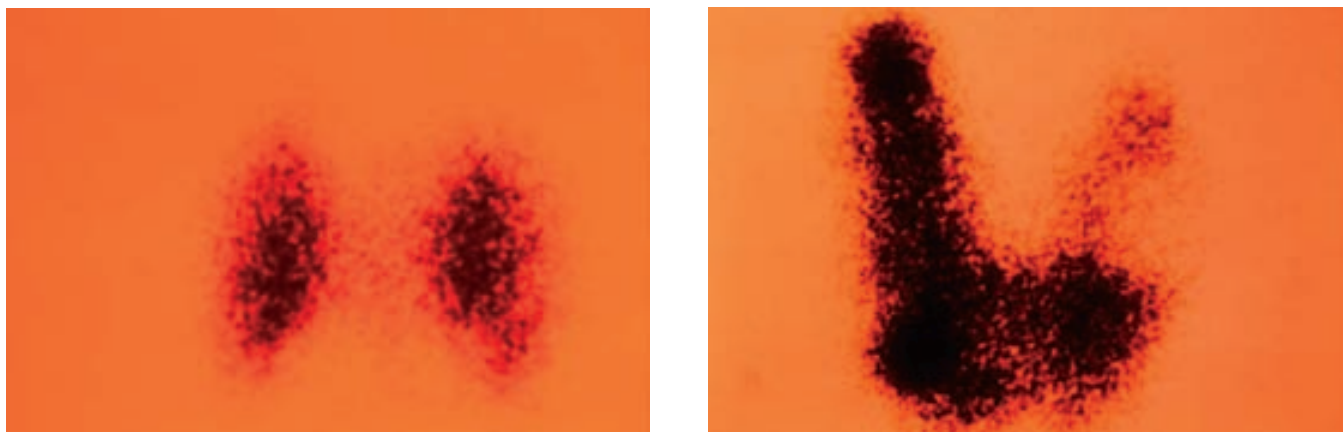



Figura 23.17 Después de ingerir $Na^{131}I$, se monitorea, mediante un escáner, la absorción de yodo radiactivo por la glándula tiroides en un paciente. Las fotografías muestran una glándula tiroides normal (izquierda) y una glándula tiroides alargada (derecha).

Los isótopos en medicina

Los trazadores también tienen aplicaciones en el diagnóstico clínico. El sodio-24 (un emisor β con vida media de 14.8 horas), que se inyecta en el torrente sanguíneo como disolución salina, se puede rastrear para seguir el flujo sanguíneo y descubrir obstrucciones o estrecheces en el sistema circulatorio. El yodo-131 (un emisor β con vida media de ocho días) se utiliza para medir la actividad de la glándula tiroides. Para detectar algún problema en su funcionamiento, se le da de beber al paciente una disolución que contenga una cantidad conocida de $Na^{131}I$, y se mide la radiactividad de la tiroides para ver si el yodo se absorbe a la velocidad normal. Por supuesto, la cantidad de radioisótopo que se utiliza en los humanos debe ser mínima; de lo contrario, el paciente podría sufrir daño permanente por la radiación de alta energía. Con el yodo-125 (un emisor de rayos γ), otro isótopo radiactivo del yodo, se pueden obtener imágenes de la glándula tiroides (figura 23.17). La tabla 23.6 muestra algunos de los isótopos radiactivos con aplicaciones médicas.

TABLA 23.6 Algunos isótopos radiactivos usados en medicina

Isótopo	Vida media	Usos
^{18}F	1.8 h	Diagnóstico cerebral por imágenes, y óseo por escaneo.
^{24}Na	15 h	Monitoreo de la circulación sanguínea.
^{32}P	14.3 d	Localización de tumores oculares, cerebrales y de la piel.
^{43}K	22.4 h	Tomografía miocárdica.
^{47}Ca	4.5 d	Estudio del metabolismo del calcio.
^{51}Cr	27.8 d	Determinación del volumen de eritrocitos, diagnóstico del bazo por imágenes y localización de la placenta.
^{60}Co	5.3 años	Esterilización de equipo médico, tratamiento contra el cáncer.
^{99m}Tc	6 h	Diagnóstico por imágenes de varios órganos y huesos, y la ubicación de la placenta.
^{125}I	60 d	Estudio de la función pancreática, diagnóstico por imágenes de la tiroides, función hepática.
^{131}I	8 d	Diagnóstico cerebral por imágenes, función hepática y actividad tiroidea.

Figura 23.18 Diagrama esquemático de un contador Geiger. La radiación (rayos α, β o γ) que entra por la ventana ioniza el gas argón para generar un pequeño flujo de corriente entre los electrodos. La corriente se amplifica y se utiliza para emitir una luz u operar un contador con un sonido intermitente.

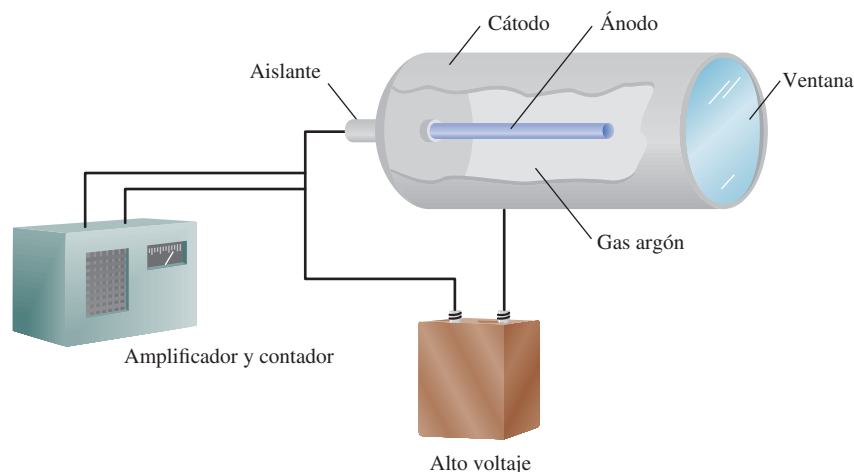
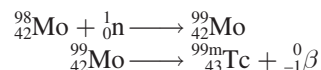



Imagen del esqueleto de una persona obtenida mediante ${}^{99m}_{43}\text{Tc}$.

El tecnecio, el primer elemento preparado de manera artificial, es uno de los elementos más útiles en la medicina nuclear. Aunque es un metal de transición, todos sus isótopos son radiactivos. Se prepara en el laboratorio mediante las siguientes reacciones nucleares:

$$ {}^{98}_{42}\text{Mo} + {}^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow {}^{99}_{42}\text{Mo} $$
$$ {}^{99}_{42}\text{Mo} \longrightarrow {}^{99m}_{43}\text{Tc} + {}^{0}_{-1}\beta $$

donde el exponente m denota que el isótopo de tecnecio-99 se produce en su estado nuclear excitado. Este isótopo es una valiosa herramienta de diagnóstico, debido a que su vida media es de unas seis horas y se desintegra por radiación γ a tecnecio-99 en su estado nuclear fundamental. El paciente toma o se le inyecta una disolución que contenga ${}^{99m}\text{Tc}$; al detectar los rayos γ emitidos por el ${}^{99m}\text{Tc}$, los médicos pueden obtener imágenes de órganos como el corazón, el hígado y los pulmones.

La principal ventaja de emplear los isótopos radiactivos como trazadores es que son fácilmente detectables. Con técnicas fotográficas o con aparatos llamados contadores de centelleo se pueden medir cantidades muy pequeñas. En la figura 23.18 se muestra el diagrama de un contador Geiger, un instrumento muy común en los laboratorios médicos y científicos para detectar la radiación.

23.8 Efectos biológicos de la radiación

En esta sección analizaremos brevemente los efectos de la radiación en los sistemas biológicos; pero antes definiremos las unidades de medición cuantitativa de la radiación. La unidad fundamental de la radiactividad es el *curie* (Ci), que corresponde, exactamente, a 3.70×10^{10} desintegraciones nucleares por segundo. Esta velocidad de desintegración equivale a la de 1 g de radio. Un *milicurie* (mCi) es un milésimo de curie; de modo que 10 mCi de una muestra de carbono-14 es la cantidad que experimenta

$$ (10 \times 10^{-3})(3.70 \times 10^{10}) = 3.70 \times 10^{8} $$

desintegraciones por segundo.

La intensidad de la radiación depende del número de desintegraciones, así como de la energía y el tipo de radiación emitida. La unidad común de la dosis de radiación que se absorbe es el *rad* (*r*adiation *a*bsorbed *d*ose, o dosis de radiación absorbida), que es la cantidad de radiación que lleva a la absorción de 1×10^{-2} J por kilogramo de material irradiado. El efecto biológico de la radiación depende también de la región del cuerpo que se haya expuesto y del

TABLA 23.7 Dosis de radiación anual promedio que reciben los estadounidenses

Fuente	Dosis (mrem/año)[1]
Rayos cósmicos	20 a 50
Suelo y alrededores	25
Cuerpo humano[2]	26
Rayos X médicos y odontológicos	50 a 75
Viajes aéreos	5
Lluvia nuclear por pruebas armamentistas	5
Desechos nucleares	2
Total	133 a 188

[1] 1 mrem = 1 milirrem = 1×10^{-3} rem.
[2] La radiactividad en el cuerpo proviene de los alimentos y el aire.

tipo de radiación. Por esta razón, el rad a menudo se multiplica por un factor llamado *RBE* (*r*elative *b*iological *e*ffectiveness, efectividad biológica relativa). El RBE es aproximadamente 1 para la radiación beta y gamma, y de aproximadamente 10 para la radiación alfa. Para medir el daño biológico, que depende de la rapidez de la dosis, del total de la dosis y del tipo de tejidos afectados, se introduce otro término que se llama *rem* (*r*oentgen *e*quivalent for *m*an, equivalente roentgen para el hombre) dado por:

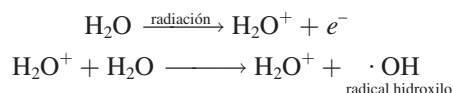
$$\text{número de rems} = (\text{número de rads})(\text{RBE}) \qquad (23.4)$$

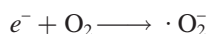
De los tres tipos de radiación nuclear, las partículas α suelen ser las menos penetrantes; las partículas β son más penetrantes que las partículas α, pero menos que los rayos γ. Los rayos gamma son de alta energía y de longitudes de onda muy cortas; además, como no llevan carga, los materiales protectores no pueden detenerlas con la misma facilidad que a las partículas α y β. Sin embargo, si se ingiere un emisor α o β, sus efectos dañinos se agravan porque los órganos estarán sujetos a una radiación constante de corto alcance. Por ejemplo, el estroncio-90, un emisor β, es capaz de reemplazar al calcio de los huesos, donde el daño es mayor.

En la tabla 23.7 se enumera la cantidad promedio de radiación anual que reciben los estadounidenses. Debe señalarse que, al exponerse a una dosis de radiación a corto plazo de 50 a 200 rem, disminuye la cuenta de glóbulos blancos, además de otras complicaciones, en tanto que una dosis de 500 rem o más puede provocar la muerte en el lapso de algunas semanas. Los estándares de seguridad no permiten a los trabajadores nucleares exponerse a más de 5 rem por año, y al público en general a más de 0.5 rem de la radiación que produce el hombre.

La base química del daño causado por la radiación es la radiación ionizante. La radiación de partículas o de rayos γ puede remover electrones a los átomos y moléculas que se encuentren en su trayectoria, formando así iones y radicales. Los ***radicales*** (también llamados *radicales libres*) son *fragmentos moleculares que tienen uno o más electrones desapareados*; *casi siempre tienen una vida corta y son muy reactivos*. Por ejemplo, cuando el agua se irradia con rayos γ, se forma la siguiente reacción:

$$H_2O \xrightarrow{\text{radiación}} H_2O^+ + e^-$$

$$H_2O^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + \underset{\text{radical hidroxilo}}{\cdot OH}$$

El electrón (en su forma hidratada) puede reaccionar después con el agua o con un ion hidrógeno para formar hidrógeno atómico, y con el oxígeno para formar el ion superóxido, O_2^- (un radical):

$$e^- + O_2 \longrightarrow \cdot O_2^-$$

QUÍMICA *en acción*

Irradiación de los alimentos

Al ingerir alimentos procesados, es probable que se consuman ingredientes que se sometieron a radiación. En Estados Unidos, más de 10% de los vegetales y las especias se irradian para controlar los hongos, bombardeándolos con una dosis de rayos X equivalente a 60 millones de radiografías de tórax. Aunque la irradiación de alimentos se ha utilizado de una u otra forma por más de 40 años, ahora enfrenta un futuro incierto en este país.

En 1953, la Armada de Estados Unidos inició un programa experimental de irradiación de alimentos con el fin de que las tropas pudieran tener comestibles frescos sin necesidad de refrigerarlos. El procedimiento es simple: los víveres se exponen a niveles altos de radiación para matar los insectos y las bacterias nocivas; después de empaquetarlos en recipientes herméticos, se pueden almacenar por meses sin que se descompongan. Las fuentes de radiación utilizadas para preservar la mayor parte de los alimentos son el cobalto-60 y el cesio-137, que son emisores γ; también es posible usar los rayos X y los haces de electrones para irradiar los alimentos.

Los beneficios de irradiar los alimentos son obvios: se reduce la demanda de energía porque no hay necesidad de refrigerarlos, lo que les permite permanecer más tiempo en los anaqueles, algo de vital importancia en los países pobres. A pesar de ello, hay una gran oposición a este procedimiento: se teme que dichos alimentos sean por sí mismos radiactivos, aunque no hay evidencias. Una objeción más importante es que la irradiación puede destruir los nutrientes, como vitaminas y aminoácidos. Además, la radiación ionizante produce especies reactivas, como los radicales hidroxilo, que a su vez reaccionan con moléculas orgánicas y producen sustancias potencialmente peligrosas. Es interesante notar, no obstante, que la cocción de los alimentos tiene los mismos efectos.

Las fresas irradiadas a 200 kilorrads (derecha) siguen frescas después de 15 días de almacenamiento a 4ºC; las que no se irradiaron se enmohecieron.

Dosis de radiación de los alimentos y sus efectos*

Dosis	Efecto
Dosis baja (hasta 100 kilorrads)	Inhibe los retoños de las patatas, cebollas y ajos.
	Desactiva la triquina en el puerco.
	Mata o impide que los insectos se reproduzcan en granos, frutas y vegetales después de la cosecha.
Dosis media (de 100 a 1 000 kilorrads)	Retrasa la putrefacción de la carne, el pollo y el pescado al matar el microorganismo responsable.
	Reduce la salmonela y otros patógenos que dependen de los alimentos en la carne, el pescado y el pollo.
	Extiende la vida de anaquel al retrasar el crecimiento del moho en las fresas y otras frutas.
Dosis alta (de 1 000 a 10 000 kilorrads)	Esteriliza la carne, el pollo, el pescado y otros alimentos.
	Mata a los microorganismos e insectos en especias y condimentos.

* Fuente: *Chemical & Engineering News*, 5 de mayo (1986).

Los iones superóxido y otros radicales libres atacan las membranas celulares de los tejidos y una gran variedad de compuestos orgánicos, como enzimas y moléculas de ADN. Los compuestos orgánicos mismos pueden ionizarse directamente y destruirse por la radiación de alta energía.

Desde hace tiempo se sabe que la exposición a la radiación de alta energía puede inducir cáncer en seres humanos y animales. Esta enfermedad se caracteriza por un crecimiento celu-

QUÍMICA *en acción*

Terapia por captura neutrónica de boro

Cada año, más de medio millón de personas, a nivel mundial, contraen tumores cerebrales, y aproximadamente 2000 mueren por esta enfermedad. El tratamiento para estos padecimientos es uno de los más difíciles, debido a la ubicación del crecimiento maligno, que hace que la escisión quirúrgica sea difícil y muchas veces imposible. De igual manera, la terapia convencional de radiación que usa rayos X o rayos γ por fuera del cráneo rara vez es efectiva.

Un método ingenioso para atacar este problema es la terapia por captura neutrónica de boro (TCNB). Esta técnica reúne dos componentes, cada uno de los cuales tiene efectos dañinos mínimos en las células. El primero utiliza un compuesto con un isótopo estable de boro (^{10}B) que se concentra en las células tumorales. El segundo es un haz de neutrones de baja energía. Después de la captura de un neutrón, se verifica la siguiente reacción nuclear:

$$^{10}_{5}B + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{7}_{3}Li + ^{4}_{2}\alpha$$

La partícula α emitida y el núcleo de litio portan en conjunto alrededor de 3.8×10^{-13} J de energía. Puesto que las partículas de alta energía se confinan sólo en algunos cuantos μm (casi el diámetro de una célula), pueden destruir preferentemente células tumorales sin dañar los tejidos circundantes. El ^{10}B tiene una gran sección de absorción de neutrones y, por tanto, es particularmente idóneo para esta aplicación. La radiación ionizante, como los rayos X, requiere oxígeno para producir radicales reactivos hidroxilo y superóxido para mejorar su efectividad biológica. Sin embargo, un tumor en rápida expansión con frecuencia agota la irrigación sanguínea y, por tanto, también el suministro de oxígeno. La TCNB no requiere oxígeno, y por ello no tiene esta limitación. Esta terapia actualmente es un área de investigación activa que involucra la participación de químicos, físicos nucleares y físicos.

Arreglo para una irradiación cerebral lateral de TCNB usando un haz epitermal de neutrones basado en un convertidor con una apertura de 12 cm de diámetro, en el Massachusetts Institute of Technology.

lar incontrolable. Por otra parte, está bien establecido que es posible destruir las células cancerosas con tratamientos de radiación adecuados. Esta terapia consiste en exponer al enfermo a una radiación suficiente para acabar con las células cancerosas sin matar demasiadas células normales y sin inducir otras formas de cáncer.

El daño que provoca la radiación a los sistemas vivos suele clasificarse como *somático* o *genético*. Las lesiones somáticas son aquellas que afectan al organismo durante su vida, como las quemaduras del Sol, las erupciones en la piel, el cáncer y las cataratas. El daño genético significa que hay cambios heredados o mutaciones genéticas. Por ejemplo, una persona cuyos cromosomas se dañaron o alteraron por la radiación, puede tener descendientes deformes.

Los cromosomas son las partes de la estructura celular que contienen el material genético (ADN).

Ecuaciones básicas

$E = mc^2$	(23.1)	Relación de equivalencia entre la masa y la energía de Einstein
$\Delta E = (\Delta m)c^2$	(23.2)	Relación entre el déficit de masa y la energía liberada

Resumen de conceptos

1. Para los núcleos estables de bajo número atómico, la relación neutrón/protón es cercana a uno. Para los núcleos estables más pesados, la relación se hace mayor a uno. Todos los núcleos con 84 o más protones son inestables y radiactivos. Los núcleos con números atómicos pares tienden a tener más isótopos estables que los que poseen números atómicos impares.
2. La energía de unión nuclear es una medida cuantitativa de la estabilidad nuclear. Es posible calcular esta energía si se conoce el déficit de masa del núcleo.
3. Los núcleos radiactivos emiten partículas α, partículas β, positrones o rayos γ. La ecuación de una reacción nuclear incluye las partículas emitidas, y deben balancearse tanto los números de masa como los números atómicos.
4. El uranio-238 es el precursor de una serie de decaimiento radiactivo natural que se utiliza para determinar la edad de las rocas.
5. Los elementos radiactivos artificiales se generan al bombardear otros elementos con partículas α, neutrones o protones acelerados.
6. La fisión nuclear es la división de un núcleo grande en dos núcleos más pequeños y uno o más neutrones. Cuando los neutrones libres son capturados de modo eficiente por otros núcleos, tiene lugar una reacción en cadena.
7. Los reactores nucleares utilizan el calor de una reacción de fisión controlada para producir energía. Los tres tipos de reactores más importantes son los reactores de agua ligera, los reactores de agua pesada y los reactores autorregeneradores.
8. La fusión nuclear, que es el tipo de reacción que se produce en el Sol, es la combinación de dos núcleos ligeros para formar uno más pesado; la fusión sólo se lleva a cabo a temperaturas muy altas, por lo que la fusión nuclear controlada en gran escala aún no se puede llevar a cabo.
9. Los isótopos radiactivos se detectan con facilidad, y, por tanto, son excelentes trazadores en las reacciones químicas y en el diagnóstico clínico.
10. La radiación de alta energía daña a los sistemas vivos por la ionización y la formación de radicales libres.

Términos básicos

Preguntas y problemas

Reacciones nucleares

Preguntas de repaso

23.1 ¿En qué se diferencian las reacciones nucleares de las reacciones químicas ordinarias?

23.2 ¿Cuáles son los pasos para balancear las ecuaciones nucleares?

23.3 ¿Cuál es la diferencia entre ${}^{0}_{-1}e$ y ${}^{0}_{-1}\beta$?

23.4 ¿Cuál es la diferencia entre un electrón y un positrón?

Problemas

23.5 Complete las siguientes ecuaciones nucleares e identifique la especie X en cada caso:

a) ${}^{26}_{12}\text{Mg} + {}^{1}_{1}\text{p} \longrightarrow {}^{4}_{2}\alpha + \text{X}$

b) ${}^{59}_{27}\text{Co} + {}^{2}_{1}\text{H} \longrightarrow {}^{60}_{27}\text{Co} + \text{X}$

c) ${}^{235}_{92}\text{U} + {}^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow {}^{94}_{36}\text{Kr} + {}^{139}_{56}\text{Ba} + 3\text{X}$

d) ${}^{53}_{24}\text{Cr} + {}^{4}_{2}\alpha \longrightarrow {}^{1}_{0}\text{n} + \text{X}$

e) ${}^{20}_{8}\text{O} \longrightarrow {}^{20}_{9}\text{F} + \text{X}$

23.6 Complete las siguientes ecuaciones nucleares e identifique la especie X en cada caso:

a) $^{135}_{53}\text{I} \longrightarrow {}^{135}_{54}\text{Xe} + \text{X}$

b) $^{40}_{19}\text{K} \longrightarrow {}^{0}_{-1}\beta + \text{X}$

c) $^{59}_{27}\text{Co} + {}^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow {}^{56}_{25}\text{Mn} + \text{X}$

d) $^{235}_{92}\text{U} + {}^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow {}^{99}_{40}\text{Zr} + {}^{135}_{52}\text{Te} + \text{X}$

Estabilidad nuclear

Preguntas de repaso

23.7 Describa las reglas generales para predecir la estabilidad nuclear.

23.8 ¿Qué es la banda de estabilidad?

23.9 ¿Por qué es imposible que exista el isótopo $^{2}_{2}\text{He}$?

23.10 Defina los conceptos de energía de unión nuclear, déficit de masa y nucleón.

23.11 ¿Cómo la ecuación de Einstein, $E = mc^2$, nos permite calcular la energía de unión nuclear?

23.12 ¿Por qué es preferible usar la energía de unión nuclear por nucleón para comparar la estabilidad de distintos núcleos?

Problemas

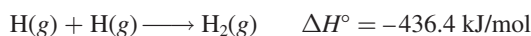
23.13 El radio de un núcleo de uranio-235 es aproximadamente de 7.0×10^{-3} pm. Calcule la densidad del núcleo en g/cm^3. (Suponga que la masa del átomo es de 235 uma.)

23.14 Para cada uno de los siguientes pares, prediga cuál isótopo es el menos estable: *a)* $^{6}_{3}\text{Li}$ o $^{9}_{3}\text{Li}$, *b)* $^{23}_{11}\text{Na}$ o $^{25}_{11}\text{Na}$, *c)* $^{48}_{20}\text{Ca}$ or $^{48}_{21}\text{Sc}$.

23.15 Para cada uno de los siguientes pares, prediga cuál elemento tiene más isótopos estables: *a)* Co o Ni, *b)* F o Se, *c)* Ag o Cd.

23.16 Para cada par de isótopos mostrados, indique cuál esperaría que fuera radiactivo: *a)* $^{20}_{10}\text{Ne}$ y $^{17}_{10}\text{Ne}$, *b)* $^{40}_{20}\text{Ca}$ y $^{45}_{20}\text{Ca}$, *c)* $^{95}_{42}\text{Mo}$ y $^{92}_{43}\text{Tc}$, *d)* $^{195}_{80}\text{Hg}$ y $^{196}_{80}\text{Hg}$, *e)* $^{209}_{83}\text{Bi}$ y $^{242}_{96}\text{Cm}$.

23.17 Dado

$$\text{H}(g) + \text{H}(g) \longrightarrow \text{H}_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -436.4 \text{ kJ/mol}$$

calcule el cambio de masa (en kg) por mol de H_2 formado.

23.18 Los cálculos aproximados muestran que la producción total de energía del Sol es de 5.0×10^{26} J/s. ¿Cuál es la correspondiente pérdida de masa en kg/s del Sol?

23.19 Calcule la energía de unión nuclear (en J) y la energía de unión nuclear por nucleón de los siguientes isótopos: *a)* $^{7}_{3}\text{Li}$ (7.01600 uma) y *b)* $^{35}_{17}\text{Cl}$(34.95952 uma).

23.20 Calcule la energía de unión nuclear (en J) y la energía de unión nuclear por nucleón de los siguientes isótopos: *a)* $^{4}_{2}\text{He}$ (4.0026 uma) y *b)* $^{184}_{74}\text{W}$ (183.9510 uma).

Radiactividad natural

Preguntas de repaso

23.21 Describa los factores que llevan a la desintegración nuclear.

23.22 Explique el principio en que se basa el uso de los isótopos radiactivos para determinar la edad de los materiales.

Problemas

23.23 Llene los espacios en blanco en las siguientes series de desintegración radiactiva:

a) $^{232}\text{Th} \xrightarrow{\alpha}$ ______ $\xrightarrow{\beta}$ ______ $\xrightarrow{\beta} {}^{228}\text{Th}$

b) $^{235}\text{U} \xrightarrow{\alpha}$ ______ $\xrightarrow{\beta}$ ______ $\xrightarrow{\alpha} {}^{227}\text{Ac}$

c) ______ $\xrightarrow{\alpha} {}^{233}\text{Pa} \xrightarrow{\beta}$ ______ $\xrightarrow{\alpha}$ ______

23.24 Una sustancia radiactiva decae de la siguiente manera:

Tiempo (días)	Masa (g)
0	500
1	389
2	303
3	236
4	184
5	143
6	112

Calcule la constante de rapidez de desintegración de primer orden y la vida media de la reacción.

23.25 La desintegración radiactiva de Tl-206 a Pb-206 tiene una vida media de 4.20 min. Comenzando con 5.00×10^{22} átomos de Tl-206, calcule el número de dichos átomos que quedan después de 42.0 minutos.

23.26 Se encontró que una muestra de ^{90}Y aislada recientemente tenía una actividad de 9.8×10^5 desintegraciones por minuto a la 1:00 pm del 3 de diciembre de 2003. A las 2:15 pm del 17 de diciembre de 2003, su actividad era de 2.6×10^4 desintegraciones por minuto. Calcule la vida media del ^{90}Y.

23.27 ¿Por qué las series de desintegración radiactiva siguen una cinética de primer orden?

23.28 En la serie de desintegración del torio, el torio-232 pierde, en total, 6 partículas α y 4 partículas β en un proceso de 10 etapas. ¿Cuál es el isótopo final producido?

23.29 El estroncio-90 es uno de los productos de la fisión del uranio-235. Este isótopo del estroncio es radiactivo, y tiene una vida media de 28.1 años. Calcule cuántos años tomará para que 1.00 g del isótopo se reduzca a 0.200 g por desintegración.

23.30 Considere la serie de decaimiento

$$\text{A} \longrightarrow \text{B} \longrightarrow \text{C} \longrightarrow \text{D}$$

donde A, B y C son isótopos radiactivos con vidas medias de 4.50 s, 15.0 días y 1.00 s, respectivamente, y D no es radiactivo. Comenzando con 1.00 mol de A, y nada de B, C o D, calcule el número de moles de A, B, C y D que quedan después de 30 días.

Transmutación nuclear

Preguntas de repaso

23.31 ¿Cuál es la diferencia entre desintegración radiactiva y transmutación nuclear?

23.32 ¿Cómo se logra la transmutación nuclear en la práctica?

Problemas

23.33 Escriba las ecuaciones nucleares balanceadas para las siguientes reacciones e identifique la especie X:
a) $X(p,\alpha)^{12}_{6}C$, *b*) $^{27}_{13}Al(d,\alpha)X$, *c*) $^{55}_{25}Mn(n,\gamma)X$

23.34 Escriba las ecuaciones nucleares balanceadas para las siguientes reacciones e identifique la especie X:
a) $^{80}_{34}Se(d,p)X$, *b*) $X(d,2p)\,^{9}_{3}Li$, *c*) $^{10}_{5}B(n,\alpha)X$

23.35 Describa cómo prepararía ástato-211 a partir de bismuto-209.

23.36 Uno de los sueños más acariciados por los alquimistas era producir oro a partir de elementos más baratos y abundantes. Finalmente, este sueño se hizo realidad cuando el $^{198}_{80}Hg$ se logró convertir en oro al bombardear dicho isótopo con neutrones. Escriba la ecuación balanceada de esta reacción.

Fisión nuclear

Preguntas de repaso

23.37 Defina los conceptos de fisión nuclear, reacción nuclear en cadena y masa crítica.

23.38 ¿Qué isótopos pueden experimentar fisión nuclear?

23.39 Explique cómo funciona una bomba atómica.

23.40 Explique qué funciones tienen el moderador y las barras de control en un reactor nuclear.

23.41 Analice las diferencias entre un reactor de fisión nuclear de agua ligera y uno de agua pesada. ¿Cuáles son las ventajas de un reactor autorregenerador sobre un reactor de fisión nuclear convencional?

23.42 No existe un tipo de energía que se produzca sin riesgos. Enumere los riesgos que representa para la sociedad el hecho de operar y abastecer una planta de energía eléctrica que quema carbón y compárelos con los riesgos que conlleva abastecer y operar una planta generadora de energía por fisión nuclear.

Fusión nuclear

Preguntas de repaso

23.43 Defina los conceptos de fusión nuclear, reacción termonuclear y plasma.

23.44 ¿Por qué los elementos pesados, como el uranio, experimentan fisión, en tanto que los elementos ligeros, como el hidrógeno y el litio, experimentan fusión?

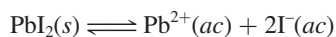
23.45 ¿Cómo funciona una bomba de hidrógeno?

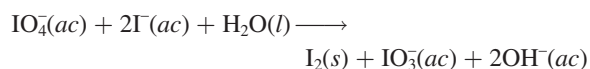
23.46 ¿Qué ventajas tiene un reactor de fusión sobre un reactor de fisión? ¿Qué dificultades prácticas hay para operar un reactor de fusión en gran escala?

Aplicaciones de los isótopos

Problemas

23.47 Describa cómo usaría un isótopo radiactivo de yodo para demostrar que el siguiente proceso está en equilibrio dinámico:

$$PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(ac) + 2I^-(ac)$$

23.48 Considere la siguiente reacción redox:

$$IO_4^-(ac) + 2I^-(ac) + H_2O(l) \longrightarrow I_2(s) + IO_3^-(ac) + 2OH^-(ac)$$

Cuando se agrega KIO_4 a una disolución que contiene iones yoduro marcados con yodo-128 radiactivo, toda la radiactividad aparece en el I_2 y ninguna en el ion IO_3^-. ¿Qué concluye acerca del mecanismo de este proceso redox?

23.49 Explique cómo utilizaría un trazador radiactivo para demostrar que los iones no están completamente inmóviles en los cristales.

23.50 Cada molécula de hemoglobina, la molécula que acarrea oxígeno en la sangre, contiene cuatro átomos de Fe. Explique cómo utilizaría el $^{59}_{26}Fe$ radiactivo ($t_{\frac{1}{2}} = 46$ días) para demostrar que el hierro de un cierto alimento se incorpora en la hemoglobina.

Problemas adicionales

23.51 ¿Cómo funciona un contador Geiger?

23.52 Los núcleos con número par de protones y de neutrones son más estables que los que tienen número impar de protones, de neutrones o de ambos. ¿Cuál es la importancia de los números pares de protones y neutrones en este caso?

23.53 El tritio, ^3H, es radiactivo, y se desintegra emitiendo electrones. Su vida media es de 12.5 años. En el agua común, la relación entre átomos de ^1H y átomos de ^3H es de 1.0×10^{17} a 1. *a*) Escriba la ecuación nuclear balanceada para la desintegración del tritio. *b*) ¿Cuántas desintegraciones se observarán por minuto en una muestra de 1.00 kg de agua?

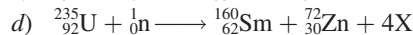
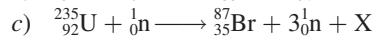
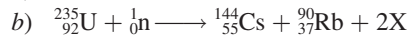
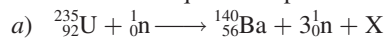
23.54 *a*) ¿Cuál es la actividad, en milicuries, de una muestra de 0.500 g de $^{237}_{93}Np$? (Este isótopo decae por emisión de partículas α y tiene una vida media de 2.20×10^6 años.) *b*) Escriba la ecuación nuclear balanceada de la desintegración del $^{237}_{93}Np$.

23.55 Las siguientes ecuaciones son de reacciones nucleares que se sabe operan durante la explosión de una bomba atómica. Identifique a la especie X.

a) $^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{140}_{56}Ba + 3^{1}_{0}n + X$

b) $^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{144}_{55}Cs + ^{90}_{37}Rb + 2X$

c) $^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{87}_{35}Br + 3^{1}_{0}n + X$

d) $^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{160}_{62}Sm + ^{72}_{30}Zn + 4X$

23.56 Calcule las energías de unión nuclear, en J/nucleón, para las siguientes especies: *a*) ^{10}B (10.0129 uma); *b*) ^{11}B (11.00931 uma); *c*) ^{14}N (14.00307 uma); *d*) ^{56}Fe (55.9349 uma).

23.57 Escriba las ecuaciones nucleares completas de los siguientes procesos: *a*) el tritio, ^3H, experimenta desintegración β, *b*) el ^{242}Pu experimenta emisión de partículas α, *c*) el ^{131}I experimenta desintegración β, *d*) el ^{251}Cf emite una partícula α.

23.58 El núcleo del nitrógeno-18 se sitúa arriba de la banda de estabilidad. Escriba una ecuación de una reacción nuclear mediante la cual este isótopo pueda alcanzar estabilidad.

23.59 ¿Por qué el estroncio-90 es un isótopo en particular peligroso para los humanos?

23.60 ¿Cómo pueden determinar los científicos la edad de un fósil?

23.61 Después del accidente de Chernobyl, a la gente que vivía cerca de la zona del reactor nuclear se le recomendó que tomara grandes cantidades de yoduro de potasio como medida de precaución. ¿Cuál es la base química de esta medida?

23.62 El ástato, el último miembro del grupo 7A, se puede preparar por bombardeo de bismuto-209 con partículas α. *a*) Escriba una ecuación para esta reacción. *b*) Represente la ecuación en forma abreviada, como se describió en la sección 23.4.

23.63 Para detectar bombas que puedan pasar de manera clandestina en los aviones, la Administración Federal de Aviación requerirá, en breve, que los principales aeropuertos de Estados Unidos instalen analizadores de neutrones térmicos. Con ellos, el equipaje se bombardea con neutrones de baja energía, convirtiendo algunos núcleos de nitrógeno-14 en nitrógeno-15 con la emisión simultánea de rayos γ. Como el contenido de nitrógeno en los explosivos es por lo general alto, la detección de una dosis alta de rayos γ indicará la probable presencia de una bomba. *a*) Escriba una ecuación del proceso nuclear. *b*) Compare esta técnica con el método convencional de detección por rayos X.

23.64 ¿Por qué se requiere una temperatura de unos 100 millones de grados Celsius para lograr la fusión nuclear en el laboratorio, si dicha temperatura es mucho mayor que la del interior del Sol (15 millones de grados Celsius)?

23.65 El tritio contiene un protón y dos neutrones. ¿Por qué entonces este isótopo es radiactivo aunque no haya repulsión entre protones en el núcleo?

23.66 La velocidad de desintegración de una muestra de carbono-14 que se obtiene de un árbol joven es de 0.260 desintegraciones por segundo por gramo de muestra. Otra muestra de madera de un objeto que se recuperó en una excavación arqueológica da una velocidad de decaimiento de 0.186 desintegraciones por segundo por gramo de muestra. ¿Cuál es la edad del objeto?

23.67 La utilidad de datar con carbono radiactivo se limita a objetos que tengan no más de 50 000 años. ¿Qué porcentaje de carbono-14 contenido en la muestra inicial permanece después de este lapso?

23.68 El isótopo radiactivo de potasio-40 se desintegra a argón-40 con una vida media de 1.2×10^9 años. *a*) Escriba una ecuación balanceada de la reacción. *b*) Se encuentra que una muestra de roca lunar contiene 18% en masa de potasio-40 y 82% en masa de argón. Calcule la edad de la roca en años.

23.69 Tanto el bario (Ba) como el radio (Ra) pertenecen al grupo 2A, por lo que se espera tengan propiedades químicas semejantes. Sin embargo, el Ra no se encuentra en los minerales de bario; por el contrario, se encuentra en los minerales de uranio. Explique esto.

23.70 La eliminación de los desechos nucleares es una de las preocupaciones principales de la industria nuclear. Al elegir un ambiente seguro y estable para almacenar los desechos nucleares se debe tomar en cuenta el calor que se libera durante la desintegración nuclear. Considere, por ejemplo, la desintegración β del ^{90}Sr (89.907738 uma):

$$^{90}_{38}\text{Sr} \longrightarrow\, ^{90}_{39}\text{Y} + \,^{0}_{-1}\beta \qquad t_{\frac{1}{2}} = 28.1 \text{ años}$$

El ^{90}Y (89.907152 uma) se desintegra a su vez de la siguiente manera:

$$^{90}_{39}\text{Y} \longrightarrow\, ^{90}_{40}\text{Zr} + \,^{0}_{-1}\beta \qquad t_{\frac{1}{2}} = 64 \text{ h}$$

El zirconio-90 (89.904703 uma) es un isótopo estable. *a*) Utilice el déficit de masa para calcular la energía liberada (en joules) en cada una de las dos desintegraciones anteriores. (La masa del electrón es de 5.4857×10^{-4} uma.) *b*) Comenzando con un mol de ^{90}Sr, calcule el número de moles de este isótopo que se desintegrarán en un año. *c*) Calcule la cantidad de calor liberado (en kilojoules) correspondiente al número de moles de ^{90}Sr que decayeron a ^{90}Zr en el inciso *b*).

23.71 ¿Qué isótopo es más peligroso para la salud: un isótopo radiactivo con una vida media corta o uno con una vida media larga? Explique esto. (Suponga que ambos emiten el mismo tipo de radiación —α o β— y que la energía por partícula emitida es semejante.)

23.72 Como consecuencia de la exposición a la radiación que se liberó durante el accidente nuclear de Chernobyl, la dosis de yodo-131 en el cuerpo de una persona es de 7.4 mCi (1 mCi $= 1 \times 10^{-3}$ Ci). Utilice la relación de rapidez $= \lambda N$ para calcular el número de átomos de yodo-131 que corresponden a esta radiactividad (la vida media del ^{131}I es de 8.1 días).

23.73 Con referencia al ensayo de Química en acción de la página 1014, ¿por qué es improbable que los alimentos irradiados se vuelvan radiactivos?

23.74 A partir de la definición de curie, calcule el número de Avogadro, dado que la masa molar del ^{226}Ra es de 226.03 g/mol y se desintegra con una vida media de 1.6×10^3 años.

23.75 Desde 1998 se han sintetizado los elementos 112, 114 y 116. El elemento 112 se creó al bombardear el ^{208}Pb con ^{66}Zn; el elemento 114 se creó al bombardear ^{244}Pu con ^{48}Ca; el elemento 116 se creó al bombardear ^{248}Cm con ^{48}Ca. Escriba una ecuación de cada síntesis. Prediga las propiedades químicas de estos elementos. Use X para el elemento 112, Y para el 114 y Z para el elemento 116.

23.76 Las fuentes de energía en la Tierra comprenden los combustibles fósiles; la energía geotérmica, gravitacional e hidroeléctrica; la fisión y fusión nuclear; la energía solar, y el viento. ¿Cuáles de éstas tienen un "origen nuclear", ya sea directa o indirectamente?

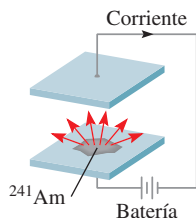
23.77 Una persona recibió un regalo anónimo consistente en un cubo decorativo que puso en su escritorio. Meses después enfermó y murió. Las investigaciones llevaron a concluir que la causa de la muerte se relacionó con el cubo. La

caja estaba sellada y no contenía compuestos tóxicos. ¿Qué pudo haber ocasionado la muerte de la persona?

23.78 Identifique dos de los elementos radiactivos más abundantes en la Tierra. Explique por qué aún existen (tal vez necesite consultar un manual de química) .

23.79 *a*) Calcule la energía liberada durante la desintegración de un isótopo de U-238 a Th-234. Las masas atómicas son: U-238: 238.0508 uma; Th-234: 234.0436 uma; He-4: 4.0026 uma. *b*) La energía liberada en el proceso del inciso *a*) se transforma en energía cinética del núcleo de Th-234 recuperado y de la partícula α. ¿Cuál de los dos tendrá mayor velocidad? Explique su respuesta.

23.80 El cobalto-60 es un isótopo que se desintegra por emisión de rayos γ y se utiliza en el diagnóstico clínico y el tratamiento del cáncer. Calcule la longitud de onda de la radiación en nanómetros si la energía de los rayos γ es de 2.4×10^{-13} J/fotón.

23.81 El Am-241 se utiliza en los detectores de humo porque tiene una vida media larga (458 años) y las partículas α que emite tienen la energía suficiente para ionizar las moléculas del aire. Dado el siguiente diagrama esquemático de un detector de humo, explique cómo funciona.

23.82 Los constituyentes del vino contienen, entre otros, átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno. Una botella de vino se selló hace unos 6 años. ¿Cuál de los isótopos radiactivos escogería para confirmar la edad del vino? Las vidas medias de los isótopos son: ^{13}C: 5 730 años; ^{15}O: 124 s; ^{3}H: 12.5 años. Suponga que se conocían las actividades de los isótopos al momento de sellar la botella.

23.83 Mencione dos ventajas de un submarino impulsado por energía nuclear sobre un submarino convencional.

23.84 En 1997, un científico de un centro de investigación nuclear de Rusia cubrió una esfera de uranio-235 enriquecido con una delgada capa de cobre. De pronto, hubo una enorme explosión radiactiva que tiñó de azul el aire. Tres días después, el científico murió por exposición a la radiación. Explique las causas del accidente (*Sugerencia:* El cobre es un metal que refleja los neutrones con eficiencia.)

23.85 Un isótopo radiactivo de cobre se desintegra de la siguiente forma:

$$^{64}\text{Cu} \longrightarrow {}^{64}\text{Zn} + {}^{0}_{-1}\beta \qquad t_{\frac{1}{2}} = 12.8 \text{ h}$$

Si se comienza con 84.0 g de ^{64}Cu, calcule la cantidad de ^{64}Zn producido después de 18.4 h.

23.86 Una muestra de 0.0100-g de un isótopo radiactivo con una vida media de 1.3×10^{9} años se desintegra a una velocidad de 2.9×10^{4} dpm. Calcule la masa molar del isótopo.

Problemas especiales

23.87 La vida media del ^{27}Mg es de 9.50 min. *a*) Inicialmente había 4.20×10^{12} núcleos de dicho isótopo. ¿Cuántos núcleos de ^{27}Mg restan 30.0 minutos después? *b*) Calcule las actividades de ^{27}Mg (en Ci) a $t = 0$ y $t = 30.0$ min. *c*) ¿Cuál es la probabilidad de que cualquier núcleo de ^{27}Mg se desintegre durante un intervalo de 1s? ¿Qué suposición está implícita en este cálculo?

23.88 El isótopo radiactivo ^{238}Pu, utilizado en los marcapasos, se desintegra emitiendo una partícula alfa con una vida media de 86 años. *a*) Escriba una ecuación para el proceso de desintegración. *b*) La energía de la partícula alfa emitida es de 9.0×10^{-13} J, la cual es la energía por desintegración. Suponga que toda la energía de la partícula alfa se utiliza para hacer funcionar el marcapasos; calcule la producción de energía a $t = 0$ y $t = 10$ años. En un principio, 1.0 mg de ^{238}Pu estaba presente en el marcapasos. (*Sugerencia:* Después de 10 años, la actividad del isótopo disminuye en 8.0%. La energía se mide en watts o J/s.)

23.89 *a*) Suponga que los núcleos tienen forma esférica y demuestre que su radio (r) es proporcional a la raíz cuadrada del número de masa (A). *b*) En general, el radio de un núcleo está dado por $r = r_0 A^{\frac{1}{3}}$, donde r_0, la constante de proporcionalidad, está dada por 1.2×10^{-15} m. Calcule el volumen del núcleo del ^{238}U.

23.90 Con frecuencia, la cantidad de material radiactivo se mide mediante su actividad (medida en curies o milicuries) y no por su masa. En un procedimiento de escaneo cerebral, a un paciente de 70 kg se le inyectan 20.0 mCi de ^{99m}Tc, el cual se desintegra emitiendo fotones de rayos γ con una vida media de 6.0 h. Dado que el RBE de estos fotones es de 0.98, y sólo dos tercios de los fotones son absorbidos por el cuerpo, calcule la dosis en rem recibida por el paciente. Suponga que todos los núcleos ^{99m}Tc se desintegran mientras tanto en el cuerpo. La energía de un fotón gama es de 2.29×10^{-14} J.

23.91 Describa, con las ecuaciones apropiadas, los procesos nucleares que llevan a la formación de los gases nobles He, Ne, Ar, Kr, Xe y Rn. (*Sugerencia:* El helio se forma a partir de la desintegración radiactiva, el neón se forma por la emisión de positrón del ^{22}Na, la formación del Ar, Xe y Rn se analizó en el capítulo, y el Kr se produce mediante la fisión del ^{235}U.)

23.92 Los diseños modernos de las bombas atómicas contienen, además del uranio o plutonio, pequeñas cantidades de tritio y deuterio para aumentar la potencia de la explosión. ¿Cuál es la función del tritio y del deuterio en estas bombas?

23.93 ¿Cuál es la fuente del calor de las actividades volcánicas en la Tierra?

23.94 Llega el momento en que las partículas alfa producidas por las desintegraciones radiactivas recogen electrones de su entorno para formar átomos de helio. Calcule el volumen (mL) de He recogido a TPE cuando 1.00 g de ^{226}Ra puro se almacena en un recipiente cerrado durante 100 años. (*Sugerencia:* Enfóquese sólo en las vidas medias que son cortas en comparación con 100 años e ignore los esquemas de desintegración menor en la tabla 23.3; primero muestre que hay 5 partículas α generadas por desintegración de ^{226}Ra a ^{206}Pb.)

23.95 En 2006 asesinaron a un ex agente de la KGB en Londres. Las investigaciones posteriores demostraron que la causa de la muerte fue envenenamiento con isótopo radiactivo ^{210}Po, que se agregó a su bebida o alimentos. *a*) El ^{210}Po se prepara al bombardear ^{209}Bi con neutrones. Escriba una ecuación de la reacción. *b*) ¿Quién descubrió el elemento polonio? (*Sugerencia:* Vea el apéndice 1). *c*) La vida media de ^{210}Po es de 138 días. Se desintegra con la emisión de una partícula α. Escriba una ecuación para el proceso de desintegración. *d*) Calcule la energía de una partícula α emitida. Suponga que tanto los núcleos progenitor e hijo tienen una energía cinética cero. Las masas atómicas son: ^{210}Po (209.98285 uma), ^{206}Pb (205.97444 uma), $^{4}_{2}\alpha$ (4.00150 uma). *e*) La ingestión de 1 μg de ^{210}Po podría ser fatal. ¿Cuál es la energía total liberada por esta cantidad de ^{210}Po?

23.96 Un electrón y un positrón se aceleran casi a la velocidad de la luz antes de colisionar en un acelerador de partículas. La colisión subsiguiente produce una partícula exótica que tiene una masa muchas veces más grande que la de un protón. ¿El resultado viola la ley de la conservación de la masa?

Respuestas a los ejercicios de práctica

23.1 $^{78}_{34}$Se. **23.2** 2.63×10^{-10} J; 1.26×10^{-12} J/nucleón.
23.3 $^{106}_{46}\text{Pd} + ^{4}_{2}\alpha \longrightarrow ^{109}_{47}\text{Ag} + ^{1}_{1}\text{p}$.

MISTERIO DE LA
química

El arte de la falsificación en el siglo XX

Han van Meegeren debe ser uno de los pocos falsificadores que se han congratulado por el análisis técnico de su trabajo. En 1945, la policía holandesa lo capturó por el cargo de vender una pintura del artista holandés Jan Vermeer (1632-1675) a la Alemania nazi. Este crimen podía castigarse con la muerte. Van Meegeren alegó que no sólo la pintura en cuestión, titulada *La mujer descubierta en adulterio*, era una falsificación, sino que también había reproducido otros “Vermeers”.

Para probar su inocencia, Van Meegeren reprodujo otro Vermeer para demostrar su habilidad para imitar al maestro holandés. Se le exoneró de los cargos de colaborar con el enemigo, pero fue convicto por falsificación. Murió de un paro cardiaco antes de poder cumplir su sentencia de un año. Veinte años después de su muerte, estudiosos del arte han debatido sobre si al menos uno de sus supuestos trabajos, *Cristo y sus discípulos en Emmaus*, era una falsificación o un Vermeer genuino. El misterio se resolvió en 1968, con una técnica radioquímica.

El blanco de plomo, hidroxicarbonato de plomo [$Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$], es un pigmento que han utilizado los artistas durante siglos. El metal presente en el compuesto se extrae de su mineral, galena (PbS), el cual contiene uranio y sus productos hijos, que están en equilibrio radiactivo con este isótopo. Esto significa que cierto isótopo se forma de su precursor tan rápido como se desintegra, de modo que su concentración (y su radiactividad) se mantiene constante en el tiempo. Este equilibrio radiactivo se altera durante la extracción química del plomo de su mineral. En este proceso son particularmente importantes dos isótopos de la serie de desintegración del uranio: el ^{226}Ra ($t_{\frac{1}{2}} = 1\ 600$ años) y ^{210}Pb ($t_{\frac{1}{2}} = 21$ años) (vea la tabla 23.3). La mayor parte del ^{226}Ra se elimina durante la extracción del plomo de su mineral, pero en algún momento el ^{210}Pb termina en el blanco de plomo, junto con el isótopo estable de plomo (^{206}Pb). Al no haber más ^{226}Ra, su precursor de vida relativamente larga, el ^{210}Pb comienza a desintegrarse sin que se pueda restituir. Este proceso continúa hasta que la actividad del ^{210}Pb una vez más está en equilibrio con la pequeña cantidad de ^{226}Ra que resiste el proceso de separación. Suponiendo que después de la extracción la relación de concentración de ^{210}Pb a ^{226}Ra en la muestra es 100:1, tomaría 270 años restablecer el equilibrio radiactivo del ^{210}Pb.

Si en verdad Vermeer pintó *Emmaus* a mediados del siglo XVII, el equilibrio radiactivo se hubiera restablecido en el pigmento de blanco de plomo por 1960; pero no fue así. El análisis radioquímico demostró que la pintura utilizada tenía menos de 100 años; así que Vermeer no pudo haber hecho esta pintura.

Indicios químicos

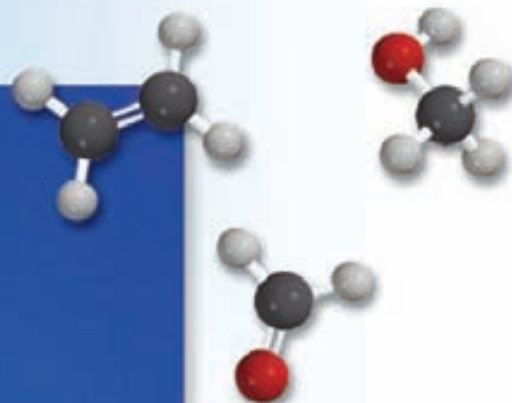
1. Escriba las ecuaciones de desintegración de ^{226}Ra y ^{210}Pb.
2. Considere la siguiente serie de desintegración consecutiva:

$$A \longrightarrow B \longrightarrow C$$

Cristo y sus discípulos en Emmaus, pintura atribuida a Han van Meegeren.

donde A y B son isótopos radiactivos y C es un isótopo estable. Dado que la vida media de A es 100 veces la de B, trace las concentraciones de las tres especies contra el tiempo en un *mismo* gráfico. Si al inicio sólo A estaba presente, ¿qué especies alcanzarían el equilibrio radiactivo?

3. Las velocidades de desintegración radiactiva del ^{210}Pb y del ^{226}Ra en la pintura de blanco de plomo tomada de *Emmaus* en 1968 fueron 8.5 y 0.8 desintegraciones por minuto por gramo de plomo (dpm/g), respectivamente. *a*) ¿Cuántas vidas medias de ^{210}Pb habían transcurrido entre 1660 y 1968? *b*) Si Vermeer hubiera pintado *Emmaus*, ¿cuál tendría que haber sido la rapidez de desintegración del ^{210}Pb en 1660? Discuta qué tan razonable es este valor de rapidez.
4. Para hacer que sus falsificaciones parecieran auténticas, Van Meegeren reutilizó lienzos de pinturas viejas. Enrolló una de sus obras para hacerle grietas a la pintura de modo que la obra pareciera vieja. El examen de esta pintura con rayos X mostró no sólo la pintura que había debajo, sino también las grietas. Con esta prueba, ¿cómo pudieron saber los científicos que la pintura de encima era de fecha más reciente?

Química orgánica

Una planta química. Muchos compuestos orgánicos pequeños conforman la base de las multimillonarias industrias farmacéutica y de polímeros. Los modelos moleculares muestran el ácido acético, benceno, etileno, formaldehído y metanol.

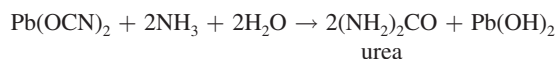
24

Sumario

Avance del capítulo

- Comenzaremos con la definición del alcance y la naturaleza de la química orgánica. (24.1)
- A continuación examinaremos los hidrocarburos alifáticos. Primero, estudiaremos la nomenclatura y las reacciones de los alcanos. Examinaremos el isomerismo óptico de los alcanos sustituidos y también las propiedades de los cicloalcanos. Después estudiaremos los hidrocarburos insaturados, es decir, los alquenos y los alquinos, moléculas que contienen dobles y triples enlaces carbono-carbono. Centraremos nuestro estudio en su nomenclatura, sus propiedades y sus isómeros geométricos. (24.2)
- Todos los compuestos aromáticos contienen uno o más anillos de benceno. En general son más estables que los hidrocarburos alifáticos. (24.3)
- Por último, observaremos que la reactividad de los compuestos orgánicos puede explicarse gracias a la presencia de los grupos funcionales. Clasificaremos los grupos funcionales con contenido de oxígeno y nitrógeno en alcoholes, éteres, aldehídos y cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres y aminas. (24.4)

La química orgánica estudia los compuestos del carbono. Los químicos del siglo XVIII utilizaban la palabra "orgánico" para describir las sustancias que se obtenían de fuentes vivas, como plantas y animales. Estos químicos creían que la naturaleza poseía cierta fuerza vital y que sólo las cosas vivas podían producir compuestos orgánicos. Esta concepción romántica se desechó en 1828, cuando el químico alemán Friedrich Wohler preparó urea, un compuesto orgánico, a partir de la reacción de dos compuestos inorgánicos, cianato de plomo y amoniaco acuoso:

$$Pb(OCN)_2 + 2NH_3 + 2H_2O \rightarrow \underset{\text{urea}}{2(NH_2)_2CO} + Pb(OH)_2$$

En la actualidad se conocen más de 20 millones de compuestos orgánicos sintéticos y naturales. Este número es mucho mayor que los 100 000 o más compuestos inorgánicos que se conocen.

24.1 Clases de compuestos orgánicos

Recuerde que la unión de átomos parecidos se denomina concatenación. La capacidad del carbono para concatenarse se analizó en la sección 21.3.

El carbono puede constituir más compuestos que ningún otro elemento, porque los átomos de carbono tienen la capacidad de formar enlaces carbono-carbono sencillos, dobles y triples, y también de unirse entre sí formando cadenas o estructuras cíclicas. *La rama de la química que estudia los compuestos del carbono* es la ***química orgánica.***

Elementos comunes en los compuestos orgánicos.

Las clases de compuestos orgánicos se distinguen de acuerdo con los grupos funcionales que contienen. Un ***grupo funcional*** es *un grupo de átomos responsable del comportamiento químico de la molécula que lo contiene*. Moléculas diferentes que contienen la misma clase de grupo o grupos funcionales reaccionan de manera semejante. Así, mediante el aprendizaje de las propiedades características de unos cuantos grupos funcionales, es posible estudiar y entender las propiedades de muchos compuestos orgánicos. En la segunda mitad de este capítulo analizaremos los grupos funcionales conocidos como alcoholes, éteres, aldehídos y cetonas, ácidos carboxílicos y aminas.

Observe que todos los hidrocarburos satisfacen la regla del octeto.

La mayor parte de los compuestos orgánicos se derivan de un grupo de compuestos conocidos como ***hidrocarburos,*** debido a que están *formados sólo por hidrógeno y carbono*. Con base en la estructura, los hidrocarburos se dividen en dos clases principales: alifáticos y aromáticos. Los ***hidrocarburos alifáticos*** *no contienen el grupo benceno o anillo bencénico*, en tanto que los ***hidrocarburos aromáticos*** *contienen uno o más de ellos.*

24.2 Hidrocarburos alifáticos

Los hidrocarburos alifáticos se dividen en alcanos, alquenos y alquinos, que estudiaremos a continuación (figura 24.1).

Alcanos

Los ***alcanos*** *tienen la fórmula general C_nH_{2n+2}, donde n = 1, 2, . . .* La principal característica de las moléculas hidrocarbonadas alcanos es que *sólo presentan enlaces covalentes sencillos.* Los alcanos se conocen como ***hidrocarburos saturados*** porque *contienen el número máximo de átomos de hidrógeno que pueden unirse con la cantidad de átomos de carbono presentes.*

Las termitas son una fuente natural de metano.

El alcano más sencillo (es decir, con $n = 1$) es el metano, CH_4, que es un producto natural de la descomposición bacteriana anaerobia de la materia vegetal subacuática. Debido a que se recolectó por primera vez en los pantanos, el metano llegó a conocerse como "gas de los pantanos". Las termitas constituyen una fuente bastante inverosímil pero comprobada de metano. Cuando estos voraces insectos consumen madera, los microorganismos que habitan en su sistema digestivo degradan la celulosa (el componente principal de la madera) hasta metano, dióxido de carbono y otros compuestos. ¡Se calcula que las termitas producen anualmente 170 millones de toneladas de metano! También se produce en algunos procesos de tratamiento de

Figura 24.1 Clasificación de los hidrocarburos.

```
     H            H  H           H  H  H
     |            |  |           |  |  |
  H—C—H        H—C—C—H        H—C—C—C—H
     |            |  |           |  |  |
     H            H  H           H  H  H

   Metano        Etano          Propano

                                    H
                                    |
                                 H—C—H
   H  H  H  H                    H  |  H
   |  |  |  |                    |  |  |
H—C—C—C—C—H                 H—C—C—C—H
   |  |  |  |                    |  |  |
   H  H  H  H                    H  H  H

   n-Butano                     Isobutano
```

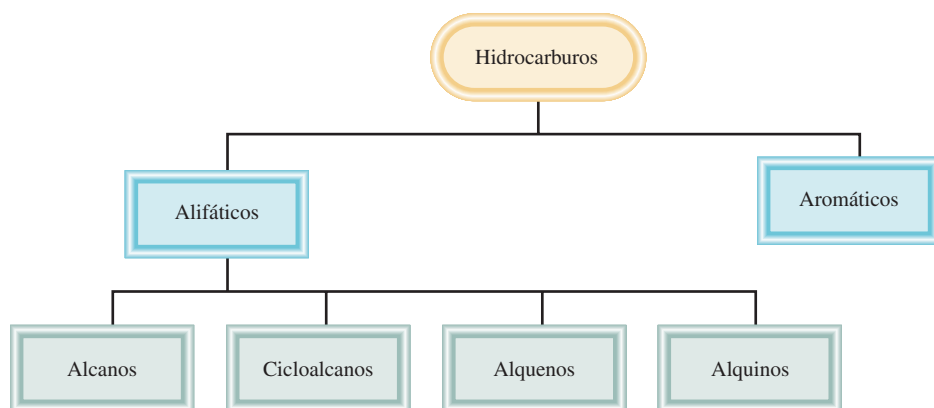
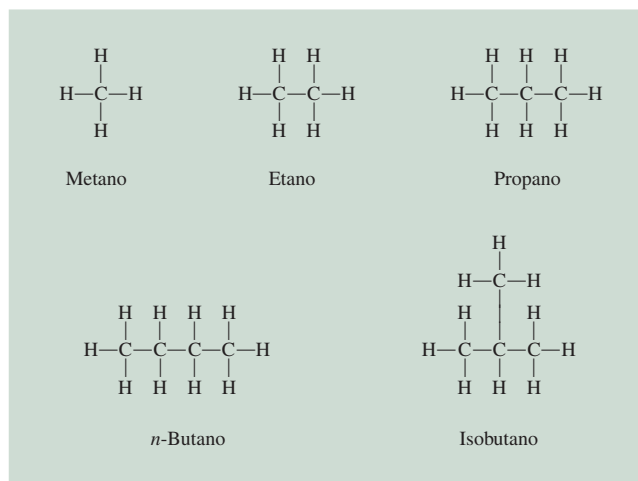



Figura 24.2 Estructuras de los primeros cuatro alcanos. Observe que el butano puede existir en dos formas estructuralmente diferentes, denominadas isómeros estructurales.

desechos. A escala comercial, el metano se obtiene del gas natural. En la sección "Química en acción" de la página 1038 se describe un compuesto interesante formado por moléculas de metano y de agua.

En la figura 24.2 se representan las estructuras de los primeros cuatro alcanos (desde $n = 1$ hasta $n = 4$). El gas natural es una mezcla de metano, etano y una pequeña cantidad de propano. En el capítulo 10 revisamos el esquema del enlace en el metano. En efecto, se supone que los átomos de carbono en todos los alcanos presentan hibridación sp^3. Las estructuras del etano y del propano son únicas dado que sólo hay una forma de unir los átomos de carbono en estas moléculas. Sin embargo, el butano tiene dos posibles esquemas de enlace, dando como resultado ***isómeros estructurales***, *n*-butano (la *n* indica normal) e isobutano, *moléculas que tienen la misma fórmula molecular pero diferente estructura*. Los alcanos como los isómeros estructurales del butano se describen como de cadena lineal o de estructura ramificada. El *n*-butano es un alcano de cadena lineal porque los átomos de carbono están unidos a lo largo de una línea. En un alcano de cadena ramificada, como el isobutano, uno o más átomos de carbono están unidos por lo menos a otros tres átomos de carbono.

En la serie de los alcanos, a medida que aumenta el número de átomos de carbono, se incrementa rápidamente el número de isómeros estructurales. Por ejemplo, el butano, C_4H_{10}, tiene dos isómeros; el decano, $C_{10}H_{22}$, tiene 75 isómeros, y el alcano, $C_{30}H_{62}$, ¡tiene más de 400 millones, o 4×10^8 isómeros posibles! Por supuesto, la mayor parte de estos isómeros no existe en la naturaleza ni se ha sintetizado. De cualquier manera, los números ayudan a explicar por qué el carbono se encuentra en muchos más compuestos que cualquier otro elemento.

El ejemplo 24.1 se refiere al número de isómeros estructurales de un alcano.

EJEMPLO 24.1

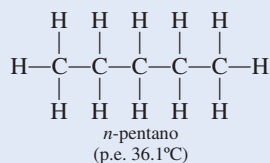
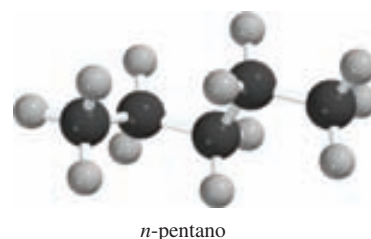
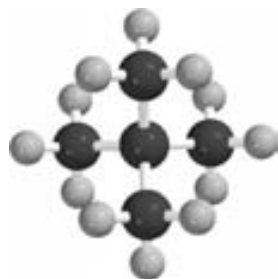
¿Cuántos isómeros estructurales se pueden identificar para el pentano, C_5H_{12}?

Estrategia Para moléculas de hidrocarburos pequeños (ocho átomos de carbono o menos), es relativamente fácil determinar el número de isómeros estructurales por ensayo y error.

Solución El primer paso es escribir la estructura de cadena lineal:

```
   H  H  H  H  H
   |  |  |  |  |
H—C—C—C—C—C—H
   |  |  |  |  |
   H  H  H  H  H
```

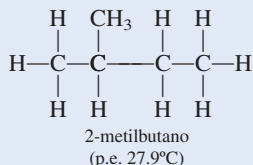
n-pentano
(p.e. 36.1°C)

n-pentano

(*continúa*)

2-metilbutano

2,2-dimetilpropano

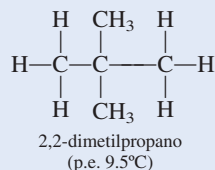
Problema similar: 24.11.

La segunda estructura debe ser, por necesidad, una cadena ramificada:

$$
\begin{array}{ccccccccc}
 & & \text{H} & & \text{CH}_3 & & \text{H} & & \text{H} \\
 & & | & & | & & | & & | \\
\text{H} & — & \text{C} & — & \text{C} & —— & \text{C} & — & \text{C} & — & \text{H} \\
 & & | & & | & & | & & | \\
 & & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & & \text{H}
\end{array}
$$

2-metilbutano
(p.e. 27.9ºC)

También es factible otra estructura ramificada:

$$
\begin{array}{ccccccc}
 & & \text{H} & & \text{CH}_3 & & \text{H} \\
 & & | & & | & & | \\
\text{H} & — & \text{C} & — & \text{C} & —— & \text{C} & — & \text{H} \\
 & & | & & | & & | \\
 & & \text{H} & & \text{CH}_3 & & \text{H}
\end{array}
$$

2,2-dimetilpropano
(p.e. 9.5ºC)

No podemos dibujar otra estructura para un alcano cuya fórmula molecular sea C_5H_{12}. Así, el pentano tiene tres isómeros estructurales, en los que los números de átomos de carbono e hidrógeno permanecen constantes a pesar de las diferencias de estructura.

Ejercicio de práctica ¿Cuántos isómeros estructurales hay en el alcano C_6H_{14}?

En la tabla 24.1 se indican los puntos de fusión y de ebullición de los isómeros de cadena lineal de los primeros diez alcanos. Los primeros cuatro son gases a temperatura ambiente, y del pentano al decano son líquidos. Al aumentar el tamaño molecular, se incrementa el punto de ebullición porque aumentan las fuerzas de dispersión (vea la sección 11.2).

Nomenclatura de los alcanos

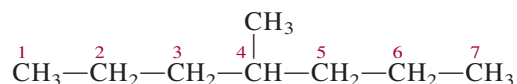
La nomenclatura de los alcanos y de todos los demás compuestos orgánicos se basa en las recomendaciones de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC). Los cuatro primeros alcanos (metano, etano, propano y butano) tienen nombres no sistemáticos. Como se observa en la tabla 24.1, el número de átomos de carbono se refleja en el prefijo griego de los

TABLA 24.1 Los primeros 10 alcanos de cadena lineal

Nombre del dehidrocarburo	Fórmula molecular	Número de átomos de carbono	Punto de fusión (°C)	Punto ebullición (°C)
Metano	CH_4	1	−182.5	−161.6
Etano	$CH_3—CH_3$	2	−183.3	−88.6
Propano	$CH_3—CH_2—CH_3$	3	−189.7	−42.1
Butano	$CH_3—(CH_2)_2—CH_3$	4	−138.3	−0.5
Pentano	$CH_3—(CH_2)_3—CH_3$	5	−129.8	36.1
Hexano	$CH_3—(CH_2)_4—CH_3$	6	−95.3	68.7
Heptano	$CH_3—(CH_2)_5—CH_3$	7	−90.6	98.4
Octano	$CH_3—(CH_2)_6—CH_3$	8	−56.8	125.7
Nonano	$CH_3—(CH_2)_7—CH_3$	9	−53.5	150.8
Decano	$CH_3—(CH_2)_8—CH_3$	10	−29.7	174.0

alcanos que contienen entre cinco y diez carbonos. A continuación aplicaremos las reglas de la IUPAC para los siguientes ejemplos:

1. El nombre base del hidrocarburo está dado por la cadena continua más larga de átomos de carbono en la molécula. Así, el nombre base del siguiente compuesto es heptano, porque hay siete átomos de carbono en la cadena más larga.

$$\overset{1}{CH_3}-\overset{2}{CH_2}-\overset{3}{CH_2}-\overset{\displaystyle CH_3\atop 4\,|}{CH}-\overset{5}{CH_2}-\overset{6}{CH_2}-\overset{7}{CH_3}$$

2. Un alcano menos un átomo de hidrógeno es un grupo *alquilo*. Por ejemplo, cuando se remueve un átomo de hidrógeno del metano, queda el fragmento CH_3, que recibe el nombre de grupo *metilo*. De manera similar, al eliminar un átomo de hidrógeno de la molécula de etano se forma un grupo *etilo*, o C_2H_5. En la tabla 24.2 se muestran los nombres de varios grupos alquilo comunes. Cualquier ramificación de la cadena más larga se nombra como un grupo alquilo.

3. Cuando se reemplazan uno o más átomos de hidrógeno por otros grupos, el nombre del compuesto debe indicar la localización de los átomos de carbono donde se hicieron los reemplazos. El procedimiento que se sigue es numerar cada uno de los átomos de carbono de la cadena más larga en la dirección en que las localizaciones de todas las ramificaciones tengan los números más pequeños. Considere las dos diferentes formas para el *mismo* compuesto que se presentan a continuación:

$$\overset{1}{CH_3}-\overset{\displaystyle CH_3\atop 2\,|}{CH}-\overset{3}{CH_2}-\overset{4}{CH_2}-\overset{5}{CH_3} \qquad \overset{1}{CH_3}-\overset{2}{CH_2}-\overset{3}{CH_2}-\overset{\displaystyle CH_3\atop 4\,|}{CH}-\overset{5}{CH_3}$$

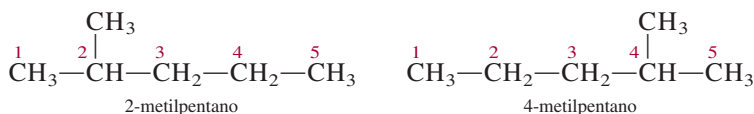
2-metilpentano 4-metilpentano

El compuesto del lado izquierdo tiene la numeración correcta, ya que el grupo metilo está localizado en el carbono 2 de la cadena del pentano; en el compuesto del lado derecho, el grupo metilo está localizado en el carbono 4. Así, el nombre del compuesto es 2-metilpentano y no 4-metilpentano. Observe que el nombre de la ramificación y el nombre base se escriben como una sola palabra y que, después del número, se coloca un guión.

TABLA 24.2 Grupos alquilo comunes

Nombre	Fórmula
Metilo	$-CH_3$
Etilo	$-CH_2-CH_3$
n-Propilo	$-CH_2-CH_2-CH_3$
n-Butilo	$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
Isopropilo	$-\underset{\displaystyle \mid \atop CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3 \atop \mid}{C}}-H$
t-Butilo*	$-\underset{\displaystyle \mid \atop CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3 \atop \mid}{C}}-CH_3$

* La letra *t* significa terciario.

TABLA 24.3

Nombres de grupos sustituyentes comunes

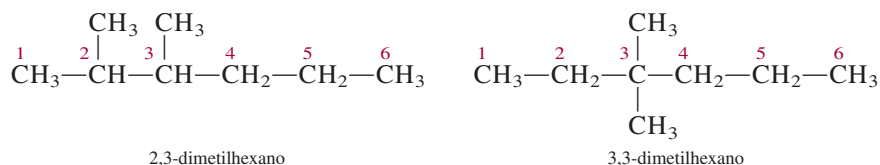
Grupo funcional	Nombre
$—NH_2$	Amino
—F	Fluoro
—Cl	Cloro
—Br	Bromo
—I	Yodo
$—NO_2$	Nitro
$—CH{=}CH_2$	Vinil

4. Cuando hay más de una ramificación de grupos alquilo de la misma clase, se utilizan los prefijos *di-, tri-* o *tetra-* antes del nombre del grupo alquilo. Considere los siguientes ejemplos:

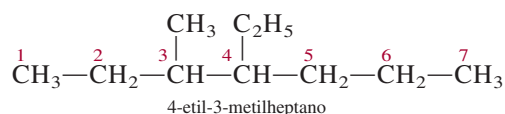
$$\overset{1}{C}H_3—\overset{2}{C}H(CH_3)—\overset{3}{C}H(CH_3)—\overset{4}{C}H_2—\overset{5}{C}H_2—\overset{6}{C}H_3$$

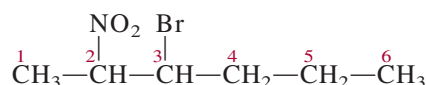
2,3-dimetilhexano

$$\overset{1}{C}H_3—\overset{2}{C}H_2—\overset{3}{C}(CH_3)_2—\overset{4}{C}H_2—\overset{5}{C}H_2—\overset{6}{C}H_3$$

3,3-dimetilhexano

Cuando hay dos o más grupos alquilo diferentes, los nombres de los grupos se disponen alfabéticamente. Por ejemplo,

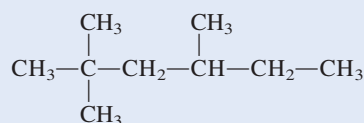
$$\overset{1}{C}H_3—\overset{2}{C}H_2—\overset{3}{C}H(CH_3)—\overset{4}{C}H(C_2H_5)—\overset{5}{C}H_2—\overset{6}{C}H_2—\overset{7}{C}H_3$$

4-etil-3-metilheptano

5. Por supuesto, los alcanos pueden tener muchos tipos diferentes de sustituyentes. En la tabla 24.3 se incluyen los nombres de algunos sustituyentes, como el nitro y el bromo. Así, el compuesto

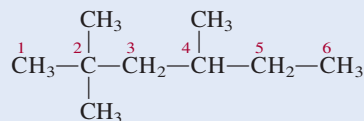
$$\overset{1}{C}H_3—\overset{2}{C}H(NO_2)—\overset{3}{C}H(Br)—\overset{4}{C}H_2—\overset{5}{C}H_2—\overset{6}{C}H_3$$

se nombra 3-bromo-2-nitrohexano. Observe que los grupos sustituyentes se disponen alfabéticamente en el nombre, y que la cadena se numera en la dirección que da el número más pequeño para el primer átomo de carbono sustituido.

EJEMPLO 24.2

Dé el nombre de la IUPAC para el siguiente compuesto:

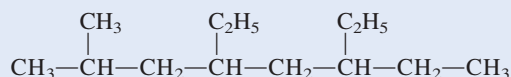
$$CH_3—C(CH_3)_2—CH_2—CH(CH_3)—CH_2—CH_3$$

Estrategia Seguimos las reglas de la IUPAC y utilizamos la información en la tabla 24.2 para nombrar al compuesto. ¿Cuántos átomos de C hay en la cadena más larga?

Solución La cadena más larga tiene seis átomos de C, así que el nombre base de este compuesto es hexano. Observe que hay dos grupos metilo unidos al carbono número 2 y un grupo metilo unido al carbono número 4.

$$\overset{1}{C}H_3—\overset{2}{C}(CH_3)_2—\overset{3}{C}H_2—\overset{4}{C}H(CH_3)—\overset{5}{C}H_2—\overset{6}{C}H_3$$

Por tanto, este compuesto se denomina 2,2,4-trimetilhexano.

Problema similar: 24.26.

Ejercicio de práctica Dé el nombre de la IUPAC del siguiente compuesto:

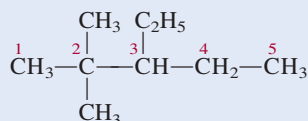
$$CH_3—CH(CH_3)—CH_2—CH(C_2H_5)—CH_2—CH(C_2H_5)—CH_2—CH_3$$

El ejemplo 24.3 muestra que los prefijos como di-, tri- y tetra- se usan cuando es necesario, pero se ignoran cuando se alfabetiza.

EJEMPLO 24.3

Escriba la fórmula estructural del 3-etil-2,2-dimetilpentano.

Estrategia Seguimos el procedimiento anterior y la información en la tabla 24.2 para escribir la fórmula estructural del compuesto. ¿Cuántos átomos de C hay en la cadena más larga?

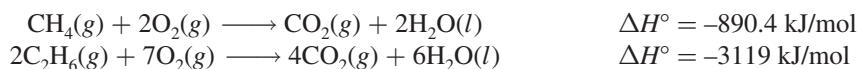
Solución El compuesto base es el pentano, así que la cadena más larga tiene cinco átomos de C. Hay dos grupos metilo unidos al carbono número 2 y un grupo etilo unido al carbono número 3. Por tanto, la fórmula estructural del compuesto es

$$\overset{1}{CH_3}-\overset{2}{C}(CH_3)_2-\overset{3}{CH}(C_2H_5)-\overset{4}{CH_2}-\overset{5}{CH_3}$$

Problema similar: 24.27.

Ejercicio de práctica Escriba la fórmula estructural de 5-etil-2,4,6-trimetiloctano.

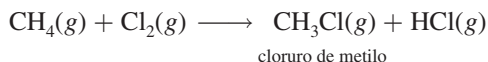
Reacciones de los alcanos

En general se considera que los alcanos no son sustancias muy reactivas. Sin embargo, en condiciones adecuadas reaccionan. Por ejemplo, el gas natural, la gasolina y el combustóleo son alcanos cuyas reacciones de combustión son muy exotérmicas:

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l) \qquad \Delta H° = -890.4 \text{ kJ/mol}$$
$$2C_2H_6(g) + 7O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 6H_2O(l) \qquad \Delta H° = -3119 \text{ kJ/mol}$$

Éstas y otras reacciones semejantes de combustión se han utilizado durante mucho tiempo en procesos industriales, en la calefacción doméstica y para cocinar.

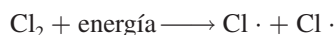
La *halogenación* de los alcanos, es decir, la sustitución de uno o más átomos de hidrógeno por átomos de halógenos, es otra clase de reacción de los alcanos. Cuando una mezcla de metano y cloro se calienta a más de 100°C o se irradia con luz de la longitud de onda apropiada, se produce cloruro de metilo:

$$CH_4(g) + Cl_2(g) \longrightarrow \underset{\text{cloruro de metilo}}{CH_3Cl(g)} + HCl(g)$$

Los nombres sistemáticos del cloruro de metilo, cloruro de metileno y cloroformo son: monoclorometano, diclorometano y triclorometano, respectivamente.

En presencia de un exceso de cloro gaseoso, la reacción puede continuar:

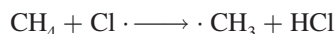
$$CH_3Cl(g) + Cl_2(g) \longrightarrow \underset{\text{cloruro de metileno}}{CH_2Cl_2(l)} + HCl(g)$$
$$CH_2Cl_2(l) + Cl_2(g) \longrightarrow \underset{\text{cloroformo}}{CHCl_3(l)} + HCl(g)$$
$$CHCl_3(l) + Cl_2(g) \longrightarrow \underset{\text{tetracloruro de carbono}}{CCl_4(l)} + HCl(g)$$

Las evidencias experimentales sugieren que el paso inicial de la primera reacción de halogenación se lleva a cabo de la siguiente manera:

$$Cl_2 + \text{energía} \longrightarrow Cl\cdot + Cl\cdot$$

Así, el enlace covalente del Cl_2 se rompe y se forman dos átomos de cloro. Sabemos que el enlace Cl—Cl se rompe cuando se calienta o irradia la mezcla, porque la entalpía de enlace

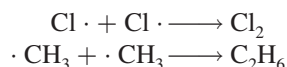
del Cl_2 es 242.7 kJ/mol, mientras que se requieren alrededor de 414 kJ/mol para romper los enlaces C—H del CH_4.

Un átomo de cloro es un *radical* que contiene un electrón desapareado representado por un punto. Los átomos de cloro son muy reactivos y atacan a las moléculas de metano de acuerdo con la ecuación

$$CH_4 + Cl\cdot \longrightarrow \cdot CH_3 + HCl$$

Esta reacción produce cloruro de hidrógeno y el radical metilo $\cdot CH_3$. El radical metilo es otra especie reactiva; se combina con el cloro molecular para dar cloruro de metilo y un átomo de cloro:

$$\cdot CH_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + Cl\cdot$$

La producción de cloruro de metileno a partir del cloruro de metilo y las reacciones subsecuentes se explican de la misma forma. El mecanismo real es más complejo que el esquema que se ha mostrado porque ocurren "reacciones secundarias" que no conducen a los productos deseados, como

$$Cl\cdot + Cl\cdot \longrightarrow Cl_2$$
$$\cdot CH_3 + \cdot CH_3 \longrightarrow C_2H_6$$

Los alcanos en que se han sustituido uno o más átomos de hidrógeno por un átomo de halógeno se llaman *halogenuros de alquilo*. Entre el gran número de halogenuros de alquilo, los más conocidos son el cloroformo ($CHCl_3$), el tetracloruro de carbono (CCl_4), el cloruro de metileno (CH_2Cl_2) y los clorofluorohidrocarbonos.

El cloroformo es un líquido volátil, de sabor dulce, que durante muchos años se utilizó como anestésico. Sin embargo, debido a su toxicidad (puede producir daño severo en el hígado, los riñones y el corazón) se ha sustituido por otros compuestos. El tetracloruro de carbono también es una sustancia tóxica que sirve como líquido limpiador, el cual quita las manchas de grasa de la ropa. El cloruro de metileno se utiliza como disolvente para descafeinar el café y como removedor de pintura.

La preparación de los clorofluorocarbonos y el efecto de estos compuestos sobre el ozono de la estratosfera se analizaron en el capítulo 17.

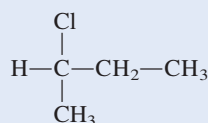
Isomería óptica de alcanos sustituidos

La isomería óptica se estudió por primera vez en la sección 22.4.

Los isómeros ópticos son compuestos cuyas imágenes especulares no se pueden superponer. En la figura 24.3 se presentan dibujos en perspectiva de los metanos sustituidos CH_2ClBr y CHFClBr y de sus imágenes especulares. Las imágenes especulares de CH_2ClBr se pueden superponer, pero las de CHFClBr no, independientemente de cómo se hagan girar las moléculas. Por tanto, la molécula de CHFClBr es quiral. Las moléculas quirales más sencillas contienen por lo menos un átomo de carbono *asimétrico*, es decir, un átomo de carbono unido a cuatro átomos o grupos de átomos diferentes.

EJEMPLO 24.4

¿La siguiente molécula es quiral?

```
      Cl
      |
  H—C—CH2—CH3
      |
      CH3
```

(*continúa*)

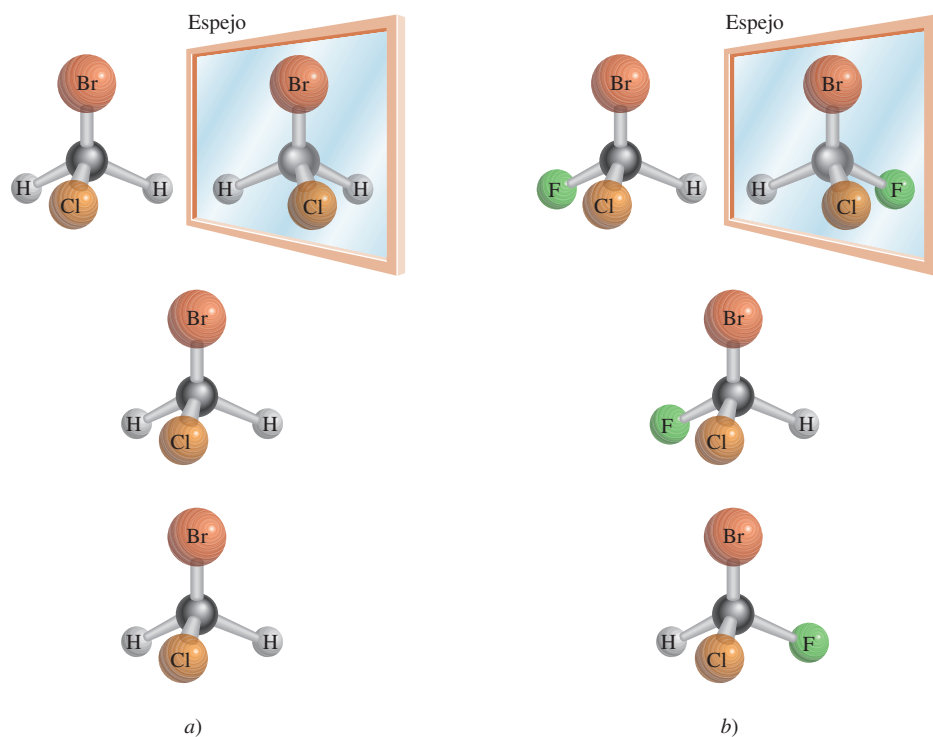



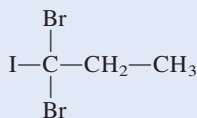
Figura 24.3 *a*) Molécula del CH_2ClBr y su imagen especular. Como la molécula y su imagen especular se pueden superponer entre sí, se dice que la molécula es aquiral. *b*) Molécula del CHFClBr y su imagen especular. Dado que la molécula y su imagen especular no se pueden superponer, sin importar cómo se roten entre ellas, se dice que la molécula es quiral.

Estrategia Recuerde la condición para la quiralidad. ¿El átomo central de C es asimétrico?, es decir, ¿tiene cuatro diferentes átomos o distintos grupos unidos a él?

Solución Observamos que el átomo de carbono central está unido a un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro, un grupo $—CH_3$ y un grupo $—CH_2—CH_3$. Por tanto, el átomo de carbono central es asimétrico y la molécula es quiral.

Problema similar: 24.25.

Ejercicio de práctica ¿La siguiente molécula es quiral?

$$\begin{array}{c} \text{Br} \\ | \\ \text{I—C—CH}_2\text{—CH}_3 \\ | \\ \text{Br} \end{array}$$

Cicloalcanos

Los *alcanos cuyos átomos de carbono se unen formando anillos* se conocen como ***cicloalcanos***. Tienen la fórmula general C_nH_{2n}, donde $n = 3, 4, \ldots$ El cicloalcano más sencillo es el ciclopropano, C_3H_6 (figura 24.4). Muchas sustancias de importancia biológica, como el colesterol, la testosterona y la progesterona contienen uno o más de tales sistemas cíclicos. El análisis teórico muestra que el ciclohexano puede tener dos diferentes geometrías relativamente libres de tensión (figura 24.5). “Tensión” significa que los enlaces están comprimidos, alargados o torcidos con respecto a sus formas geométricas normales predichas por la hibridación sp^3. La geometría más estable es la *forma de silla*.

Alquenos

Los ***alquenos*** (también llamados *olefinas*) *contienen por lo menos un doble enlace carbono-carbono. Los alquenos tienen la fórmula general* C_nH_{2n}, *donde* $n = 2, 3, \ldots$ El alqueno más

Figura 24.4 Estructuras de los primeros cuatro cicloalcanos y sus formas simplificadas.

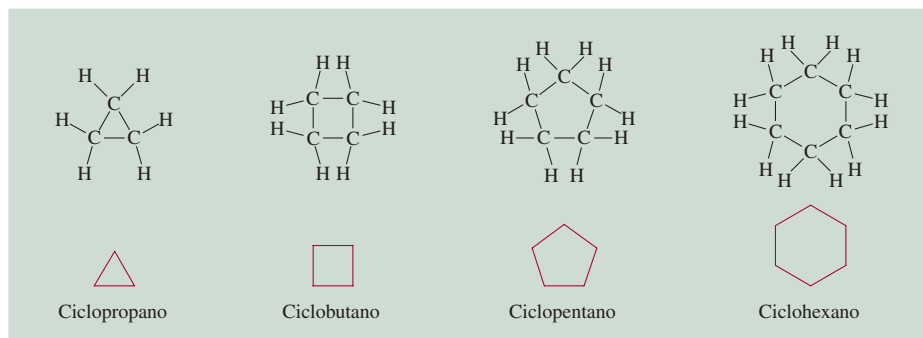
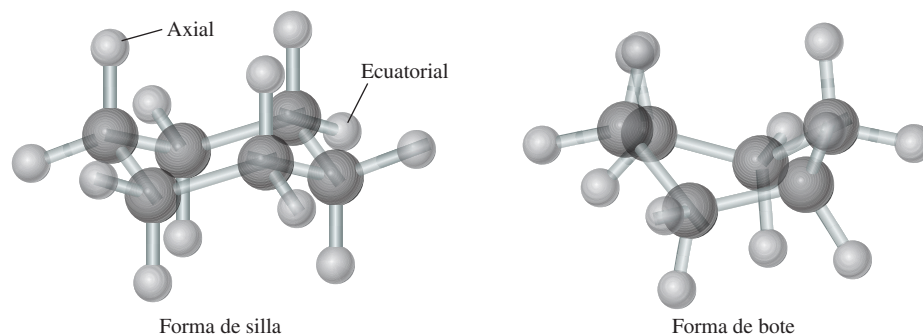
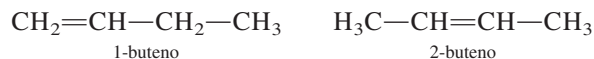



Figura 24.5 La molécula de ciclohexano puede asumir varias formas. La más estable es la forma de silla, y la menos estable, la forma de bote. Los dos tipos de átomos de H se denominan axial y ecuatorial, respectivamente.

sencillo es C_2H_4, etileno, en el que ambos átomos de carbono presentan hibridación sp^2 y el doble enlace está formado por un enlace sigma y un enlace pi (vea la sección 10.5).

Nomenclatura de los alquenos

Para nombrar los alquenos se indican las posiciones de los dobles enlaces carbono-carbono. Los nombres de los compuestos que contienen enlaces C═C terminan en *-eno*. Como en el caso de los alcanos, el nombre del compuesto base se determina por el número de átomos de carbono de la cadena más larga (vea la tabla 24.1), como se muestra aquí:

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 \qquad H_3C{-}CH{=}CH{-}CH_3$$

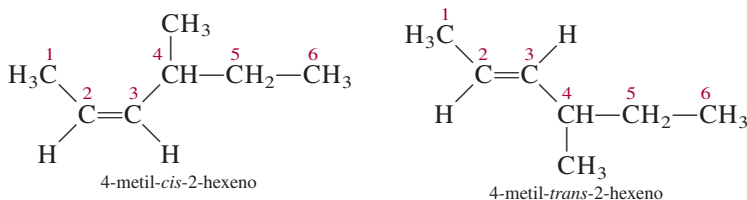
1-buteno 2-buteno

Los números en los nombres de los alquenos indican el átomo de carbono con el número más pequeño en la cadena que es parte el enlace C═C del alqueno. El nombre "buteno" significa que hay cuatro átomos de carbono en la cadena más larga. En la nomenclatura de los alquenos se debe especificar si una molécula es *cis* o *trans*, si se trata de isómeros geométricos, como

En el isómero *cis*, los dos átomos de H se encuentran del mismo lado del enlace C═C; en el isómero *trans*, los dos átomos de H están cruzados entre sí. La isomería geométrica se presentó en la sección 22.4.

$\overset{1}{H_3C}$, $\overset{2}{C}{=}\overset{3}{C}$ (H, H del mismo lado), $\overset{4}{CH}(CH_3){-}\overset{5}{CH_2}{-}\overset{6}{CH_3}$

4-metil-*cis*-2-hexeno

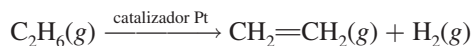
$\overset{1}{H_3C}$, $\overset{2}{C}{=}\overset{3}{C}$ (H, H cruzados), $\overset{4}{CH}(CH_3){-}\overset{5}{CH_2}{-}\overset{6}{CH_3}$

4-metil-*trans*-2-hexeno

Propiedades y reacciones de los alquenos

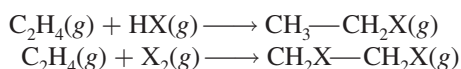
El etileno es una sustancia muy importante porque se utiliza en grandes cantidades en la manufactura de polímeros orgánicos (que se estudiarán en el siguiente capítulo) y en la pre-

paración de muchos otros compuestos orgánicos. El etileno se prepara de manera industrial por el proceso de *craqueo*, es decir, la descomposición térmica de un hidrocarburo superior en moléculas más pequeñas. Cuando el etano se calienta alrededor de 800°C, se produce la siguiente reacción:

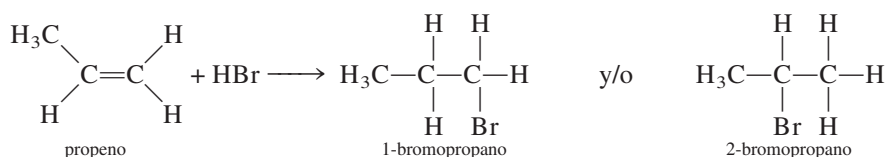
$$C_2H_6(g) \xrightarrow{\text{catalizador Pt}} CH_2{=}CH_2(g) + H_2(g)$$

Reacción de adición entre el HCl y el etileno. La interacción inicial se presenta entre el extremo positivo del HCl (azul) y la región rica en electrones del etileno (rojo), la cual está asociada con los electrones pi del enlace C═C.

Otros alquenos se pueden preparar por el craqueo de miembros superiores de la familia de los alcanos.

Los alquenos se clasifican como ***hidrocarburos insaturados,*** los cuales comprenden *compuestos con dobles o triples enlaces carbono-carbono que les permiten adicionar átomos de hidrógeno*. Los hidrocarburos insaturados por lo general presentan ***reacciones de adición,*** en las que *una molécula se adiciona a otra para formar un solo producto.* La hidrogenación (vea página 918) es un ejemplo de una reacción de adición. Otras reacciones de adición al enlace C═C incluyen

$$C_2H_4(g) + HX(g) \longrightarrow CH_3{-}CH_2X(g)$$
$$C_2H_4(g) + X_2(g) \longrightarrow CH_2X{-}CH_2X(g)$$

donde X representa un halógeno (Cl, Br o I).

La adición de un halogenuro de hidrógeno a un alqueno no simétrico, como propeno, es más complicada porque se pueden formar dos productos:

$$\underset{\text{propeno}}{H_3C(H)C{=}CH_2} + HBr \longrightarrow \underset{\text{1-bromopropano}}{H_3C{-}CH_2{-}CH_2Br} \quad \text{y/o} \quad \underset{\text{2-bromopropano}}{H_3C{-}CHBr{-}CH_3}$$

Sin embargo, en la práctica sólo se forma el 2-bromopropano. Este fenómeno fue observado en todas las reacciones entre reactivos no simétricos y alquenos. En 1871, Vladimir Markovnikov[1] postuló una generalización que permite predecir el resultado de las reacciones de adición. Esta generalización, que ahora se conoce como la *regla de Markovnikov,* establece que en la adición de reactivos no simétricos (es decir, polares) a alquenos, la porción positiva del reactivo (generalmente hidrógeno) se adiciona al átomo de carbono que tiene más átomos de hidrógeno.

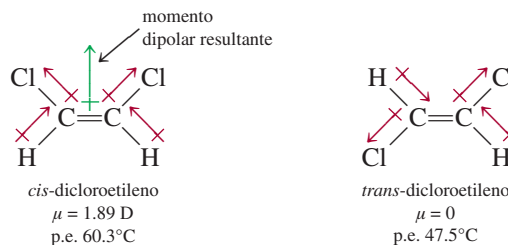
La densidad electrónica es mayor sobre el átomo de carbono del grupo CH_2 en el propeno.

Isómeros geométricos de los alquenos

En un compuesto como el etano, C_2H_6, la rotación de los dos grupos metilo en torno al enlace sencillo carbono-carbono (que es un enlace sigma) opera con bastante libertad. La situación es diferente para moléculas que contienen dobles enlaces carbono-carbono, como el etileno, C_2H_4. Además del enlace sigma, hay un enlace pi entre los dos átomos de carbono. La rotación en torno al enlace carbono-carbono no afecta al enlace sigma, pero sí mueve los dos orbitales $2p_z$ fuera de alineación para el traslapo y, por tanto, destruye parcial o totalmente el enlace pi (vea la figura 10.16). Este proceso demanda un suministro de energía del orden de 270 kJ/mol. Por esta razón la rotación del doble enlace carbono-carbono está bastante restringida, aunque no imposible. Como consecuencia, las moléculas que contienen dobles enlaces carbono-carbono (es decir, los alquenos) pueden tener isómeros geométricos, que no se pueden interconvertir entre sí sin romper un enlace químico.

---
[1] Vladimir W. Markovnikov (1838-1904). Químico ruso. Las observaciones de Markovnikov de las reacciones de adición a los alquenos se publicaron un año después de su muerte.

En el *cis*-dicloroetileno (parte superior), los momentos de enlace se refuerzan entre sí, y la molécula es polar. Lo contrario aplica para el *trans*-dicloroetileno, y la molécula es no polar.

La molécula de dicloroetileno, ClHC═CHCl, se presenta como uno de dos isómeros geométricos llamados *cis*-dicloroetileno y *trans*-dicloroetileno:

donde el término *cis* significa que dos átomos específicos (o grupos de átomos) son adyacentes entre sí, y *trans* quiere decir que los dos átomos (o grupos de átomos) están en lados opuestos. En general, los isómeros *cis* y *trans* tienen propiedades físicas y químicas muy diferentes. Por lo común, se utiliza calor o radiación luminosa para convertir un isómero geométrico en el otro; a este proceso se le denomina *isomerización cis-trans* o isomerización geométrica. Como muestran los datos anteriores, las mediciones del momento dipolar sirven para distinguir entre isómeros geométricos. En general, los isómeros *cis* poseen momento dipolar, pero los *trans* no.

Isomerización *cis-trans* en el proceso de visión. Las moléculas en la retina que responden a la luz son las rodopsinas, las cuales tienen dos componentes denominados 11-*cis* retinal y opsina (figura 24.6). El retinal es el componente fotosensible y la opsina es una molécula proteínica. Cuando se recibe un fotón en la región visible, el 11-*cis* retinal se isomeriza al retinal, cuyos dobles enlaces son todos *trans*, mediante la ruptura de un enlace pi carbono-carbono. Cuando el enlace pi se rompe, el enlace sigma carbono-carbono restante se encuentra en libertad para girar y transformarse en el retinal. En este punto se genera un impulso eléctrico que se transmite al cerebro, el cual forma una imagen visual. El retinal no se fija en el sitio de unión sobre la opsina y, eventualmente, se separa de la proteína. Con el tiempo, el isómero *trans* se convierte de nuevo en 11-*cis* retinal mediante una enzima (en la ausencia de luz), se genera rodopsina al unir el isómero *cis* a la opsina, y el ciclo visual puede comenzar de nuevo.

Micrografía electrónica de células con forma de bastones (que contienen rodopsinas) en la retina.

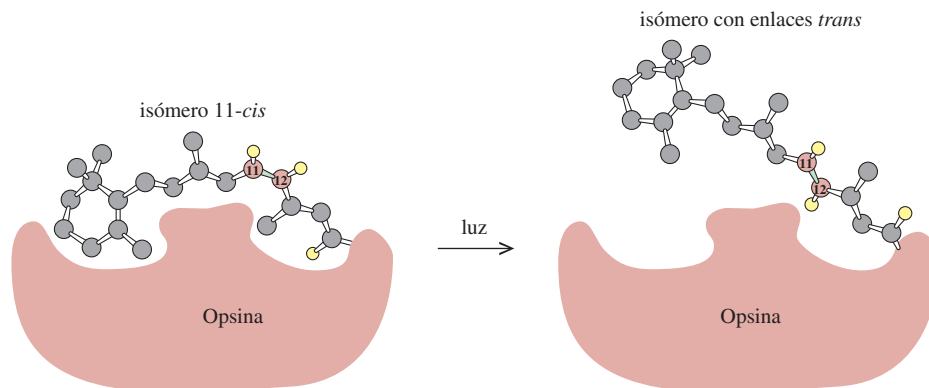



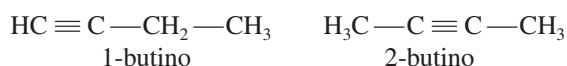
Figura 24.6 El evento principal en el proceso de visión es la conversión que hace el 11-*cis* retinal al isómero cuyos dobles enlaces son todos *trans* sobre la rodopsina. El enlace doble en el cual ocurre la isomerización es entre el carbono 11 y el carbono 12. Por simplicidad, la mayor parte de los átomos de H se omitieron. En ausencia de luz, esta transformación tiene lugar aproximadamente una vez cada mil años.

Alquinos

Los ***alquinos*** *contienen por lo menos un triple enlace carbono-carbono*. Tienen *la fórmula general* C_nH_{2n-2}, *donde* $n = 2, 3,\ldots$

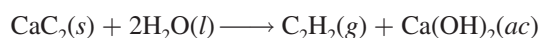
Nomenclatura de los alquinos

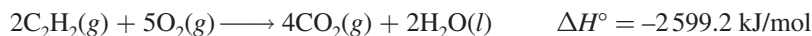
Los nombres de los compuestos que contienen enlaces C≡C terminan en *-ino*. De nuevo, el nombre del compuesto base está determinado por el número de átomos de carbono en la cadena más larga (vea la tabla 24.1 para los nombres de los alcanos correspondientes). Al igual que en el caso de los alquenos, los nombres de los alquinos indican la posición del triple enlace carbono-carbono; por ejemplo, en

$$\underset{\text{1-butino}}{HC \equiv C - CH_2 - CH_3} \qquad \underset{\text{2-butino}}{H_3C - C \equiv C - CH_3}$$

Propiedades y reacciones de los alquinos

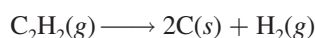
El alquino más sencillo es el etino, más conocido como acetileno (C_2H_2). La estructura y el enlace del C_2H_2 se analizaron en la sección 10.5. El acetileno es un gas incoloro (p. e. –84°C) que se prepara mediante la reacción entre carburo de calcio y agua:

$$CaC_2(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow C_2H_2(g) + Ca(OH)_2(ac)$$

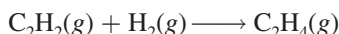
La reacción del carburo de calcio con agua produce acetileno, un gas inflamable.

El acetileno tiene muchos usos importantes en la industria. Debido a su alto calor de combustión

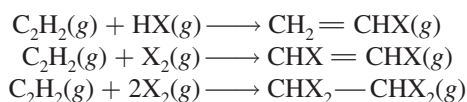
$$2C_2H_2(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 2H_2O(l) \qquad \Delta H° = -2\,599.2 \text{ kJ/mol}$$

el acetileno que se quema en los “sopletes oxiacetilénicos” produce una flama muy caliente (aproximadamente de 3 000°C). Por tal razón, los sopletes oxiacetilénicos se utilizan para soldar metales (vea la página 256).

La energía libre estándar de formación del acetileno es positiva ($\Delta G_f° = 209.2$ kJ/mol), a diferencia de la de los alcanos. Esto significa que la molécula es inestable (respecto de sus elementos) y tiende a descomponerse:

$$C_2H_2(g) \longrightarrow 2C(s) + H_2(g)$$

En presencia de un catalizador adecuado, o cuando el gas se mantiene a presión, esta reacción suele ocurrir con violencia explosiva. Para transportar el gas sin correr riesgos, debe disolverse en un disolvente orgánico, como acetona, a presión moderada. En estado líquido, el acetileno es muy sensible a los golpes y altamente explosivo.

El acetileno es un hidrocarburo insaturado que se hidrogena para producir etileno:

$$C_2H_2(g) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_4(g)$$

Participa en las siguientes reacciones de adición, con halogenuros de hidrógeno y halógenos:

$$C_2H_2(g) + HX(g) \longrightarrow CH_2{=}CHX(g)$$
$$C_2H_2(g) + X_2(g) \longrightarrow CHX{=}CHX(g)$$
$$C_2H_2(g) + 2X_2(g) \longrightarrow CHX_2{-}CHX_2(g)$$

El metilacetileno (propino), $CH_3{-}C\equiv C{-}H$, es el siguiente miembro de la familia de los alquinos. Participa en reacciones semejantes a las del acetileno. Las reacciones de adición del propino también obedecen la regla de Markovnikov:

$$\underset{\text{propino}}{CH_3{-}C{\equiv}C{-}H} + HBr \longrightarrow \underset{\text{2-bromopropeno}}{(H_3C)(Br)C{=}CH_2}$$

Propino. ¿Podría explicarse la regla de Markovnikov con esta molécula?

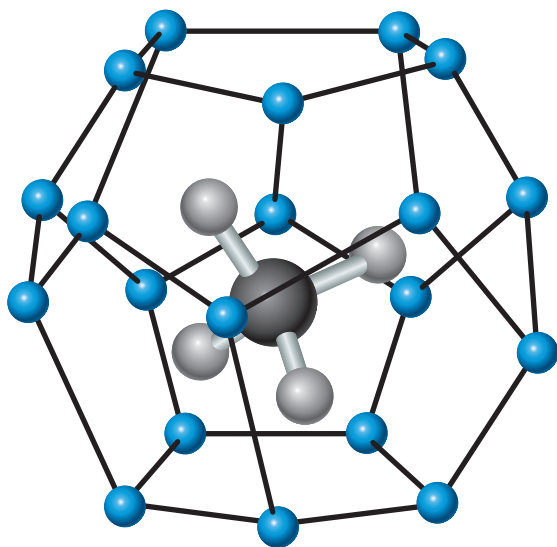
QUÍMICA *en acción*

El hielo que se quema

¿Hielo que se quema? Así es. Se denomina *hidrato de metano*, y hay suficiente para satisfacer las necesidades energéticas de Estados Unidos durante varios años. Pero los científicos aún tienen que descubrir cómo extraerlo sin causar un desastre ambiental.

Las bacterias en los sedimentos del suelo oceánico consumen materia orgánica y generan gas metano. En condiciones de alta presión y baja temperatura, el metano forma hidrato de metano, el cual está compuesto por moléculas individuales de gas natural atrapado dentro de jaulas cristalinas formadas por moléculas de agua congelada. Un trozo de hidrato de metano tiene la apariencia de un cubo de hielo gris, que se quema si se le acerca un fósforo encendido.

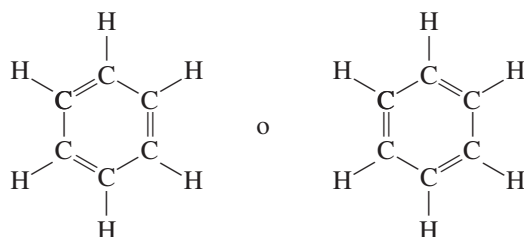
Las compañías petroleras saben de la existencia del hidrato de metano desde la década de 1930, cuando comenzaron a usar las tuberías de alta presión para transportar el gas natural en climas fríos. A menos que el agua se elimine cuidadosamente antes de que el gas ingrese a la tubería, el flujo del gas se vería obstaculizado por trozos de hidrato de metano.

Se estima que la reserva total del hidrato de metano en los océanos de la Tierra es de 10^{13} toneladas de contenido de carbono, aproximadamente el doble de la cantidad de carbono en todo el carbón, petróleo y gas natural en el planeta. No obstante, recolectar la energía almacenada en el hidrato de metano presenta un enorme reto de ingeniería. Se cree que el hidrato de metano actúa como una clase de cemento para mantener unidos los sedimentos del suelo oceánico. La alteración en los depósitos de hidrato podría causar deslaves subacuáticos, lo que produciría el desprendimiento de metano a la atmósfera. Este evento podría tener notables consecuencias ambientales, porque el metano es un potente gas de invernadero (vea sección 17.5). De hecho, los científicos han especulado que la liberación abrupta de hidrato de metano pudo haber desencadenado el fin de la última era del hielo hace 10 000 años. Al fundirse el gran manto de hielo continental, los niveles del mar global se dilataron por más de 90 m, sumergiendo regiones del Ártico ricas en depósitos de hidrato. El agua relativamente caliente del océano fundió los hidratos, liberando grandes cantidades de metano, lo cual condujo al calentamiento global.

Hidrato de metano. La molécula de metano está atrapada en una jaula de moléculas de agua congelada (esferas azules) unidas mediante enlaces de hidrógeno.

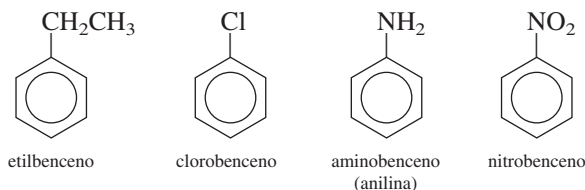
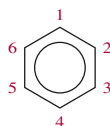
Hidrato de metano en combustión con el aire.

24.3 Hidrocarburos aromáticos

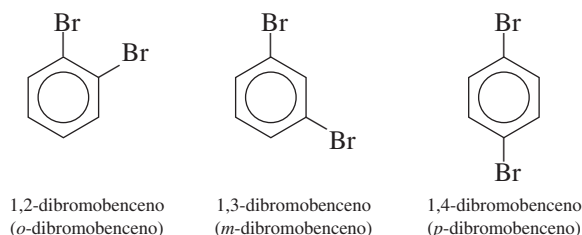
El benceno, compuesto base de esta gran familia de sustancias orgánicas, fue descubierto por Michael Faraday en 1826. Durante más de 40 años, los químicos estuvieron preocupados por encontrar su estructura molecular. A pesar del pequeño número de átomos en la molécula, hay muy pocas formas de representar la estructura del benceno sin violar la tetravalencia del carbono. Sin embargo, la mayoría de las estructuras propuestas fueron rechazadas porque no podían explicar las propiedades conocidas del benceno. Hacia 1865, August Kekulé[2] dedujo que la mejor representación de la molécula del benceno podría ser una estructura anular, es decir, un compuesto cíclico que consta de seis átomos de carbono:

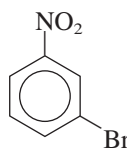
Micrografía electrónica de moléculas de benceno, la cual muestra claramente la estructura anular.

Como vimos en la sección 9.8, la mejor manera de representar las propiedades del benceno es mediante las dos estructuras resonantes anteriores. De manera alternativa, las propiedades del benceno se explican en términos de orbitales moleculares deslocalizados (vea la página 448):

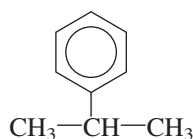
Nomenclatura de los compuestos aromáticos

La nomenclatura de los bencenos monosustituidos, es decir, bencenos en los que un átomo de H se ha reemplazado por otro átomo o grupo de átomos, es muy sencilla, como se muestra a continuación:

Si está presente más de un sustituyente, debemos indicar la localización del segundo grupo respecto del primero. La forma sistemática de lograr esto es numerando los átomos de carbono como sigue:

[2] August Kekulé (1829-1896). Químico alemán. Kekulé fue estudiante de arquitectura antes de interesarse en la química. Supuestamente resolvió el enigma de la estructura de la molécula de benceno después de haber tenido un sueño en el cual serpientes danzantes mordían sus propias colas. El trabajo de Kekulé es considerado por muchos como el logro culminante de la química orgánica teórica del siglo XIX.

Hay tres diferentes dibromobencenos posibles:

1,2-dibromobenceno (*o*-dibromobenceno) 1,3-dibromobenceno (*m*-dibromobenceno) 1,4-dibromobenceno (*p*-dibromobenceno)

Los prefijos *o*- (*orto*-), *m*- (*meta*-) y *p*- (*para*-) se utilizan para indicar las posiciones relativas de los dos grupos sustituyentes, como se muestra en el caso de los dibromobencenos. Los compuestos en que los dos grupos sustituyentes son diferentes se nombran de esta forma. Así,

NO_2 Br

se nombra 3-bromonitrobenceno o *m*-bromonitrobenceno.

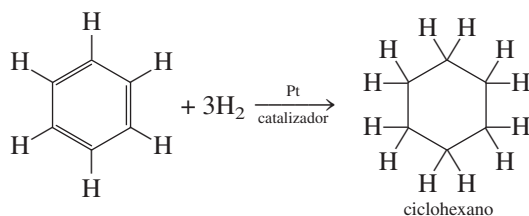
Por último, cabe hacer notar que el grupo que contiene un anillo bencénico menos un átomo de hidrógeno recibe el nombre de grupo *fenilo*. Por tanto, la siguiente molécula se denomina 2-fenilpropano:

Este compuesto también se denomina isopropilbenceno (vea tabla 24.2).

$CH_3—CH—CH_3$

Propiedades y reacciones de los compuestos aromáticos

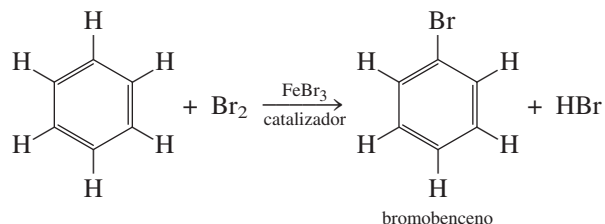
El benceno es un líquido incoloro, inflamable, que se obtiene sobre todo del petróleo y del alquitrán de hulla. Es probable que la propiedad química más notable del benceno sea su relativa baja reactividad. A pesar de que tiene la misma fórmula empírica que el acetileno (CH) y un alto grado de insaturación, es mucho menos reactivo que el etileno o el acetileno. La estabilidad del benceno es resultado de la deslocalización electrónica. De hecho es posible, aunque muy difícil, hidrogenar el benceno. La siguiente reacción se lleva a cabo a temperaturas y presiones mucho mayores que las que se utilizan con los alquenos:

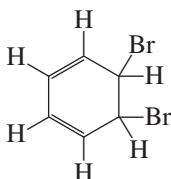
$$C_6H_6 + 3H_2 \xrightarrow[\text{catalizador}]{\text{Pt}} C_6H_{12}$$

ciclohexano

Antes vimos que los alquenos reaccionan en forma rápida con los halógenos para formar productos de adición, porque el enlace pi en C=C se puede romper con facilidad. La reacción más común de los halógenos con el benceno es una ***reacción de sustitución***, en la cual

un átomo o un grupo de átomos reemplaza a un átomo o grupo de átomos de otra molécula. Por ejemplo,

$$C_6H_6 + Br_2 \xrightarrow[\text{catalizador}]{FeBr_3} C_6H_5Br + HBr$$

bromobenceno

Observe que si la reacción fuera de adición, se destruiría la deslocalización electrónica en el producto

$$C_6H_6Br_2$$

y la molécula no tendría la baja reactividad química característica de los compuestos aromáticos.

Es posible introducir grupos alquilo en el sistema cíclico haciendo reaccionar el benceno con un halogenuro de alquilo y utilizando $AlCl_3$ como catalizador:

$$C_6H_6 + CH_3CH_2Cl \xrightarrow[\text{catalizador}]{AlCl_3} C_6H_5CH_2CH_3 + HCl$$

cloruro de etilo — etilbenceno

Existe una gran cantidad de compuestos que se pueden generar a partir de sustancias en las que los anillos bencénicos están fusionados. En la figura 24.7 se ilustran algunos de estos hidrocarburos aromáticos *policíclicos*. El más conocido de estos compuestos es el naftaleno, que se utiliza en las bolitas de naftalina. Éste y otros compuestos semejantes están presentes en el alquitrán de hulla. Algunos compuestos con varios anillos son poderosos carcinógenos, es decir, que pueden causar cáncer en humanos y otros animales.

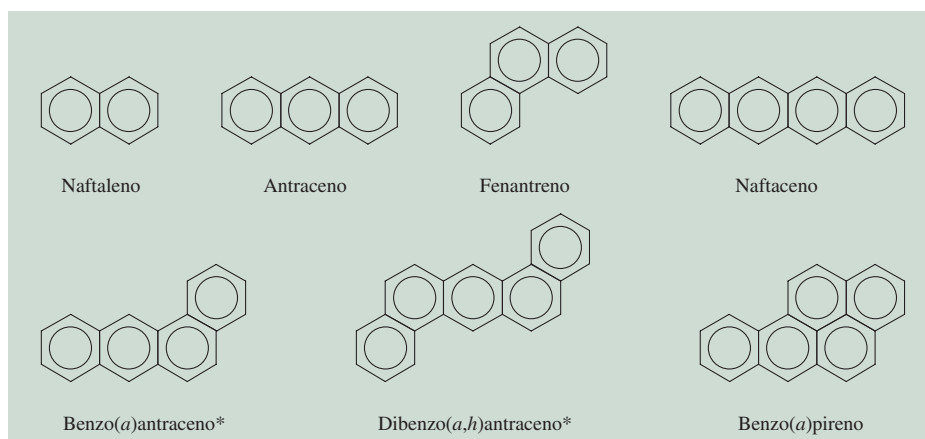
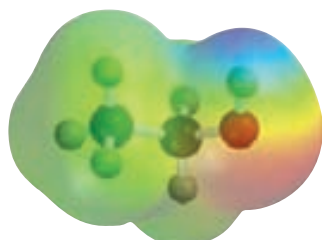



Figura 24.7 Algunos hidrocarburos aromáticos policíclicos. Los compuestos señalados con un * son carcinógenos potentes. En la naturaleza existe un número muy significativo de tales compuestos.

24.4 Química de los grupos funcionales

Ahora examinaremos con mayor profundidad algunos grupos funcionales orgánicos, responsables de la mayor parte de las reacciones del compuesto base. En particular, analizaremos los compuestos que contienen oxígeno y los que contienen nitrógeno.

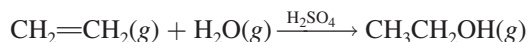
Alcoholes

C_2H_5OH

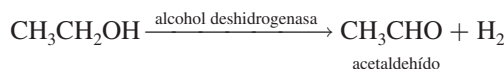
Todos los ***alcoholes*** contienen *el grupo* funcional *hidroxilo*, *—OH*. En la figura 24.8 se muestran las estructuras de algunos alcoholes comunes. El alcohol etílico o etanol es, con mucho, el más conocido. Es un producto biológico de la fermentación del azúcar o el almidón. En ausencia de oxígeno, las enzimas presentes en los cultivos bacterianos o en la levadura catalizan la reacción

$$C_6H_{12}O_6(ac) \xrightarrow{\text{enzimas}} \underset{\text{etanol}}{2CH_3CH_2OH(ac)} + 2CO_2(g)$$

Este proceso libera energía que los microorganismos, a su vez, utilizan para su crecimiento y otras funciones.

El etanol se prepara de manera comercial mediante una reacción de adición en la que el agua se combina con etileno a unos 280°C y 300 atm:

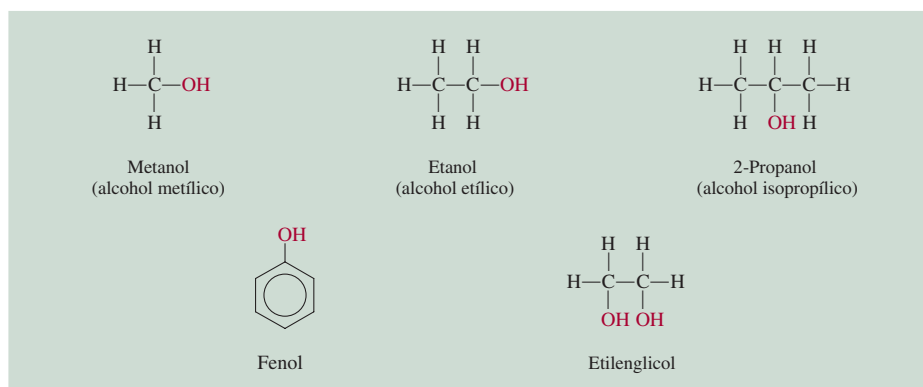
$$CH_2{=}CH_2(g) + H_2O(g) \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3CH_2OH(g)$$

El etanol tiene incontables aplicaciones como disolvente de compuestos orgánicos y como materia prima en la manufactura de colorantes, fármacos, cosméticos y explosivos. También es un constituyente de las bebidas alcohólicas. El etanol es el único de los alcoholes de cadena lineal que no es tóxico (más propiamente, el menos tóxico); el cuerpo humano produce una enzima llamada *alcohol deshidrogenasa*, que ayuda a metabolizar el etanol oxidándolo hasta acetaldehído:

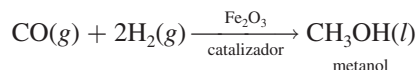
$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{\text{alcohol deshidrogenasa}} \underset{\text{acetaldehído}}{CH_3CHO} + H_2$$

Esta ecuación es una versión simplificada de lo que ocurre en realidad; otras moléculas toman los átomos de H, de modo que no hay desprendimiento de H_2 gaseoso.

Vea “Química en acción” en la página 146.

El etanol también se puede oxidar hasta acetaldehído o ácido acético por la acción de agentes oxidantes inorgánicos, como el dicromato en medio ácido:

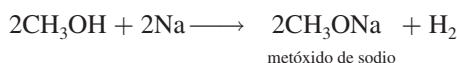
$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[H^+]{Cr_2O_7^{2-}} CH_3CHO \xrightarrow[H^+]{Cr_2O_7^{2-}} CH_3COOH$$

Figura 24.8 Alcoholes comunes. Observe que todos los compuestos contienen el grupo OH. Las propiedades del fenol son muy diferentes de las de los alcoholes alifáticos.

Se dice que el etanol es un alcohol alifático porque se deriva de un alcano (etano). El alcohol alifático más sencillo es el metanol, CH_3OH. Se conoce como *alcohol de madera*, pues antiguamente se preparaba por la destilación seca de la madera; en la actualidad se sintetiza en forma industrial por la reacción de monóxido de carbono e hidrógeno molecular a altas temperaturas y presiones:

$$CO(g) + 2H_2(g) \xrightarrow[\text{catalizador}]{Fe_2O_3} \underset{\text{metanol}}{CH_3OH(l)}$$

El metanol es muy tóxico. La ingestión de unos cuantos mililitros puede causar náuseas y ceguera. A menudo el etanol para uso industrial se mezcla con metanol para evitar que la gente lo beba. El etanol que contiene metanol u otras sustancias tóxicas se llama *alcohol desnaturalizado*.

Los alcoholes son ácidos muy débiles; no reaccionan con bases fuertes, como NaOH. Los metales alcalinos reaccionan con los alcoholes para producir hidrógeno:

$$2CH_3OH + 2Na \longrightarrow \underset{\text{metóxido de sodio}}{2CH_3ONa} + H_2$$

Los alcoholes reaccionan con más lentitud con el sodio metálico que éste con el agua.

Sin embargo, la reacción es mucho menos violenta que la reacción entre Na y agua:

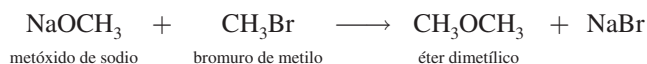
$$2H_2O + 2Na \longrightarrow 2NaOH + H_2$$

Otros dos alcoholes alifáticos familiares son el 2-propanol (o isopropanol), conocido como alcohol de fricción, y el etilenglicol, que se utiliza como anticongelante. Observe que el etilenglicol tiene dos grupos —OH, por lo que puede formar enlaces por puente de hidrógeno con las moléculas de agua de modo más eficiente que los compuestos con un solo grupo —OH (vea la figura 24.8). La mayor parte de los alcoholes, en especial los que tienen masas molares pequeñas, son muy inflamables.

Éteres

Los ***éteres*** *contienen la unión R—O—R'*, donde *R y R' son grupos derivados de hidrocarburos (alifáticos o aromáticos)*. Se forman a partir de la reacción entre un alcóxido (que contiene el ion RO^-) y un halogenuro de alquilo:

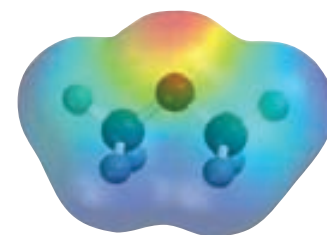
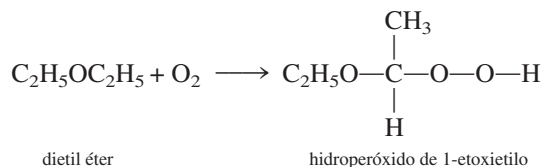
$$\underset{\text{metóxido de sodio}}{NaOCH_3} + \underset{\text{bromuro de metilo}}{CH_3Br} \longrightarrow \underset{\text{éter dimetílico}}{CH_3OCH_3} + NaBr$$

CH_3OCH_3

El éter dietílico se prepara a nivel industrial al calentar el etanol con ácido sulfúrico a 140ºC

$$C_2H_5OH + C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_5OC_2H_5 + H_2O$$

Esta reacción es un ejemplo de una ***reacción de condensación***, que se caracteriza por *la unión de dos moléculas y la eliminación de una molécula pequeña, por lo general agua.*

Al igual que los alcoholes, los éteres son muy inflamables. Cuando se dejan al aire en reposo, tienen la tendencia de formar, lentamente, peróxidos explosivos:

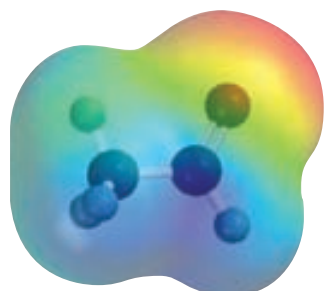
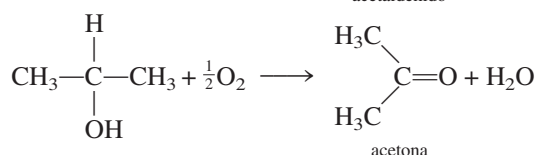
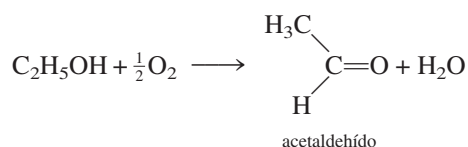
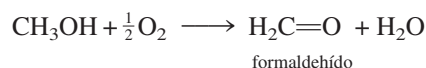
$$\underset{\text{dietil éter}}{C_2H_5OC_2H_5 + O_2} \longrightarrow \underset{\text{hidroperóxido de 1-etoxietilo}}{C_2H_5O-\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle CH_3}{C}}-O-O-H}$$

Los peróxidos contienen el enlace —O—O—; el peróxido más sencillo es el peróxido de hidrógeno, H_2O_2. El éter dietílico, conocido como "éter", se utilizó como anestésico durante muchos años. Produce inconsciencia por depresión de la actividad del sistema nervioso central. Las principales desventajas del éter dietílico son sus efectos irritantes en el sistema respiratorio, que causan náuseas y vómito posterior a la anestesia. Es preferible utilizar como anestésico el "neotil" o éter metil propílico, $CH_3OCH_2CH_2CH_3$, porque casi no presenta efectos secundarios.

Aldehídos y cetonas

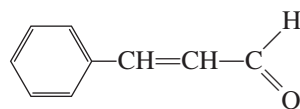
En condiciones suaves de oxidación es posible convertir los alcoholes en aldehídos y cetonas:

CH_3CHO

$$CH_3OH + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow \underset{\text{formaldehído}}{H_2C{=}O} + H_2O$$

$$C_2H_5OH + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow \underset{\text{acetaldehído}}{(H_3C)(H)C{=}O} + H_2O$$

$$CH_3{-}\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OH}{C}}{-}CH_3 + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow \underset{\text{acetona}}{(H_3C)(H_3C)C{=}O} + H_2O$$

El grupo funcional en estos compuestos es el *grupo carbonilo* $>C{=}O$. En un ***aldehído*** *hay por lo menos un átomo de hidrógeno unido al carbono del grupo carbonilo*. En una ***cetona***, *el átomo de carbono del grupo carbonilo está unido a dos grupos hidrocarbonados.*

El aldehído más sencillo, el formaldehído ($H_2C{=}O$), tiende a *polimerizarse*, es decir, las moléculas individuales se unen entre sí para formar un compuesto de alta masa molar. En esta acción se desprende mucho calor y a menudo es explosiva, de modo que por lo general el formaldehído se prepara y almacena en disolución acuosa (para reducir la concentración). Este líquido de olor bastante desagradable es una materia prima en la industria de los polímeros (vea el capítulo 25), y en el laboratorio se le utiliza para la conservación de animales muertos. Es interesante observar que los aldehídos de masa molar mayor, como el aldehído cinámico

El aldehído cinámico da a la canela su aroma característico.

tienen un olor agradable y se emplean en la manufactura de perfumes.

Por lo general las cetonas son menos reactivas que los aldehídos. La cetona más sencilla es la acetona, un líquido de olor agradable que se utiliza principalmente como disolvente de compuestos orgánicos y como removedor de barniz de uñas.

CH_3COOH

Ácidos carboxílicos

En condiciones apropiadas, tanto los alcoholes como los aldehídos se pueden oxidar hasta ***ácidos carboxílicos***, *ácidos que contienen el grupo carboxilo, —COOH:*

$$CH_3CH_2OH + O_2 \longrightarrow CH_3COOH + H_2O$$
$$CH_3CHO + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_3COOH$$

Ácido fórmico

Ácido acético

Ácido butírico

Ácido benzoico

Glicina

Ácido oxálico

Ácido cítrico

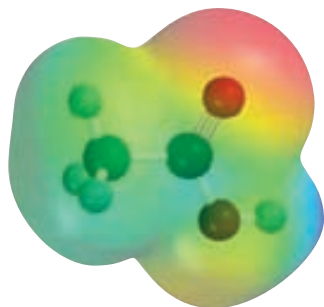
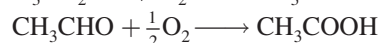
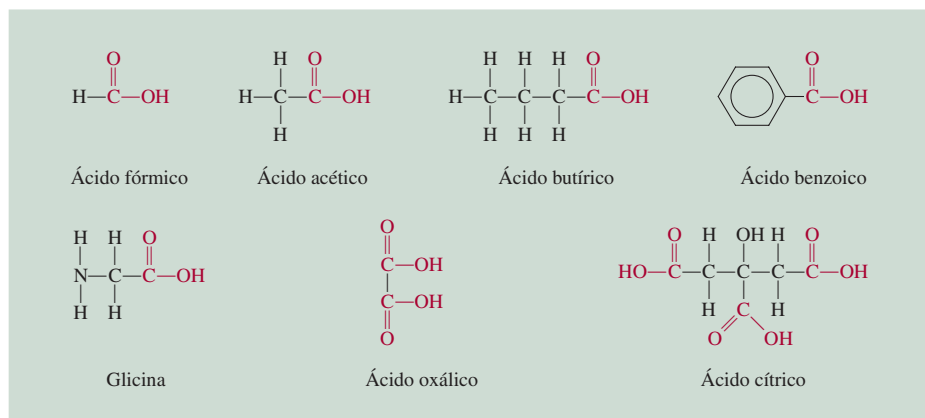



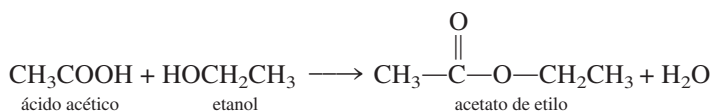
Figura 24.9 Algunos ácidos carboxílicos comunes. Observe que todos contienen el grupo COOH. (La glicina es uno de los aminoácidos encontrados en las proteínas.)

De hecho, estas reacciones se llevan a cabo tan rápido que el vino almacenado debe protegerse del oxígeno atmosférico, ya que de otra manera pronto se convierte en vinagre, debido a la formación de ácido acético. En la figura 24.9 se muestra la estructura de algunos ácidos carboxílicos comunes.

La oxidación del etanol en ácido acético en el vino se cataliza mediante enzimas.

Los ácidos carboxílicos abundan en la naturaleza; se encuentran tanto en el reino vegetal como en el animal. Todas las moléculas de proteínas están formadas por aminoácidos, una clase particular de ácidos carboxílicos que contienen un grupo amino ($—NH_2$) y un grupo carboxilo (—COOH).

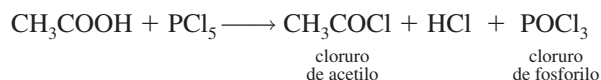
A diferencia de los ácidos inorgánicos HCl, HNO_3 y H_2SO_4, los ácidos carboxílicos por lo general son débiles. Reaccionan con los alcoholes para formar ésteres de olor agradable:

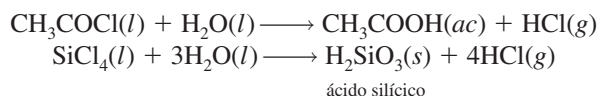
$$\underset{\text{ácido acético}}{CH_3COOH} + \underset{\text{etanol}}{HOCH_2CH_3} \longrightarrow \underset{\text{acetato de etilo}}{CH_3{—}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{—}O{—}CH_2CH_3} + H_2O$$

Ésta es una reacción de condensación.

Otras reacciones comunes de los ácidos carboxílicos son las de neutralización

$$CH_3COOH + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + H_2O$$

y la formación de halogenuros de ácido, como el cloruro de acetilo

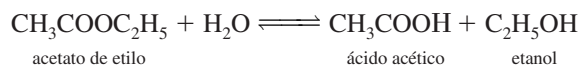
$$CH_3COOH + PCl_5 \longrightarrow \underset{\text{cloruro de acetilo}}{CH_3COCl} + HCl + \underset{\text{cloruro de fosforilo}}{POCl_3}$$

Los halogenuros de ácido son compuestos reactivos que se utilizan como intermediarios en la preparación de muchos otros compuestos orgánicos. Se hidrolizan en forma muy similar a la de muchos halogenuros no metálicos, como el $SiCl_4$:

$$CH_3COCl(l) + H_2O(l) \longrightarrow CH_3COOH(ac) + HCl(g)$$
$$SiCl_4(l) + 3H_2O(l) \longrightarrow \underset{\text{ácido silícico}}{H_2SiO_3(s)} + 4HCl(g)$$

Ésteres

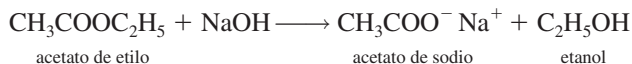
Los ***ésteres*** *tienen la fórmula general R'COOR, donde R' puede ser H o un grupo derivado de un hidrocarburo, y R es un grupo derivado de un hidrocarburo*. Los ésteres se utilizan en la manufactura de perfumes y como agentes saborizantes en las industrias de confitería y de bebidas gaseosas. Muchas frutas deben su olor y sabor característicos a la presencia de pequeñas cantidades de ésteres. Por ejemplo, los plátanos contienen acetato de 3-metilbutilo [$CH_3COOCH_2CH_2CH(CH_3)_2$]; las naranjas, acetato de octilo ($CH_3COOCHCH_3C_6H_{13}$), y las manzanas, butirato de metilo ($CH_3CH_2CH_2COOCH_3$).

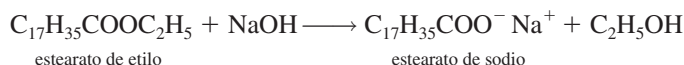
El aroma de las frutas se debe principalmente a los ésteres que contienen.

El grupo funcional en los ésteres es el grupo —COOR. En presencia de un catalizador ácido, como el HCl, los ésteres se hidrolizan para formar un ácido carboxílico y un alcohol. Por ejemplo, en disolución ácida, el acetato de etilo se hidroliza de la siguiente manera:

$$\underset{\text{acetato de etilo}}{CH_3COOC_2H_5} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{ácido acético}}{CH_3COOH} + \underset{\text{etanol}}{C_2H_5OH}$$

Sin embargo, esta reacción no llega a completarse porque también ocurre la reacción inversa en forma apreciable, es decir, la formación de un éster a partir de un alcohol y un ácido. Por otro lado, cuando se utiliza una disolución de NaOH en la hidrólisis, el acetato de sodio no reacciona con el etanol, por lo que la reacción sí se completa de izquierda a derecha:

$$\underset{\text{acetato de etilo}}{CH_3COOC_2H_5} + NaOH \longrightarrow \underset{\text{acetato de sodio}}{CH_3COO^- Na^+} + \underset{\text{etanol}}{C_2H_5OH}$$

La acción del jabón se analizó en la página 544.

Por esta razón, la hidrólisis de los ésteres por lo general se realiza en disoluciones básicas. Observe que el NaOH no actúa como catalizador, sino que se consume durante la reacción. El término ***saponificación*** (que significa *hacer jabón*) se utilizó originalmente para describir la hidrólisis alcalina de los ésteres de los ácidos grasos para producir moléculas de jabón (estearato de sodio):

$$\underset{\text{estearato de etilo}}{C_{17}H_{35}COOC_2H_5} + NaOH \longrightarrow \underset{\text{estearato de sodio}}{C_{17}H_{35}COO^- Na^+} + C_2H_5OH$$

Saponificación es un término que actualmente se ha generalizado *para la hidrólisis alcalina de cualquier tipo de éster.*

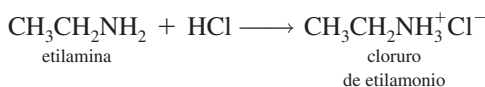
Aminas

CH_3NH_2

Las ***aminas*** son *bases orgánicas que tienen la fórmula general R_3N, en donde R puede ser H o un grupo derivado de un hidrocarburo.* Igual que en el caso del amoniaco, la reacción de las aminas con el agua es:

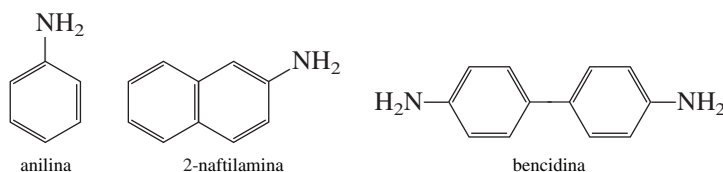
$$RNH_2 + H_2O \longrightarrow RNH_3^+ + OH^-$$

donde R representa un grupo hidrocarbonado. Como todas las bases, las aminas forman sales cuando reaccionan con ácidos:

$$\underset{\text{etilamina}}{CH_3CH_2NH_2} + HCl \longrightarrow \underset{\text{cloruro de etilamonio}}{CH_3CH_2NH_3^+Cl^-}$$

Estas sales por lo general son sólidos incoloros e inodoros.

Las aminas aromáticas se utilizan sobre todo en la manufactura de colorantes. La anilina, la más sencilla de las aminas aromáticas, es en sí misma un compuesto tóxico, y numerosas aminas aromáticas, como la 2-naftilamina y la bencidina, son poderosos carcinógenos:

NH_2 NH_2 H_2N— —NH_2

anilina   2-naftilamina   bencidina

Resumen de grupos funcionales

En la tabla 24.4 se resumen los grupos funcionales comunes, incluyendo los grupos C═C y C≡C. Con frecuencia los compuestos orgánicos presentan más de un grupo funcional. Por lo general, la reactividad de un compuesto es determinada por el número y tipo de grupos funcionales que lo constituyen.

En el ejemplo 24.5 se muestra la manera de utilizar los grupos funcionales para predecir las reacciones.

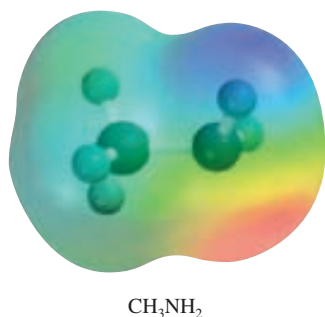



TABLA 24.4 Grupos funcionales importantes y sus reacciones

Grupo funcional	Nombre	Reacciones típicas
$>C=C<$	Doble enlace carbono-carbono	Reacciones de adición con halógenos, halogenuros de hidrógeno y agua; hidrogenación para producir alcanos
$-C\equiv C-$	Triple enlace carbono-carbono	Reacciones de adición con halógenos, halogenuros de hidrógeno; hidrogenación para producir alquenos y alcanos
$-\ddot{X}:$ (X = F, Cl, Br, I)	Halógeno	Reacciones de intercambio: $CH_3CH_2Br + KI \longrightarrow CH_3CH_2I + KBr$
$-\ddot{O}-H$	Hidroxilo	Esterificación (formación de un éster) con ácidos carboxílicos; oxidación para formar aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos.
$>C=\ddot{O}$	Carbonilo	Reducción para producir alcoholes; oxidación de los aldehídos para producir ácidos carboxílicos
$-C(=O)-\ddot{O}-H$	Carboxilo	Esterificación con alcoholes, reacción con pentacloruro de fósforo para producir cloruros de ácido
$-C(=O)-\ddot{O}-R$ (R = hidrocarburo)	Éster	Hidrólisis para producir ácidos y alcoholes
$-\ddot{N}R_2$ (R = H o hidrocarburo)	Amina	Formación de sales de amonio con ácidos

EJEMPLO 24.5

El colesterol es el componente principal de los cálculos biliares, y se cree que el nivel de colesterol en la sangre es un factor determinante de cierto tipo de enfermedades cardiacas. A partir de la siguiente estructura del compuesto, prediga su reacción con: *a*) Br_2; *b*) H_2 (en presencia de Pt como catalizador); *c*) CH_3COOH.

[Estructura del colesterol: HO, CH_3, CH_3, C_8H_{17}]

Arteria que comienza a bloquearse por el colesterol.

Estrategia Para predecir el tipo de reacciones que puede presentar una molécula, el primer paso es la identificación de los grupos funcionales presentes (vea tabla 24.4).

(*continúa*)

La industria del petróleo

En 2005, el petróleo cubrió un estimado de 40% de los requerimientos energéticos de Estados Unidos. El resto fue provisto por gas natural (aproximadamente 25%), carbón (23%), energía hidroeléctrica (4%), energía nuclear (8%) y otras fuentes (0.5%). Además de la energía que produce, el petróleo es la fuente de numerosos compuestos químicos orgánicos utilizados para la fabricación de medicamentos, vestimenta y muchos otros productos.

El petróleo sin refinar, un líquido viscoso de color café oscuro, se denomina petróleo crudo. El petróleo se formó en la corteza terrestre como una compleja mezcla de alcanos, alquenos, cicloalcanos y compuestos aromáticos en el transcurso de millones de años mediante la descomposición anaeróbica de la materia animal y vegetal a través de la acción bacteriana.

Los depósitos de petróleo están distribuidos en todo el mundo, pero principalmente se encuentran en Norteamérica, México, Rusia, China, Venezuela y, por supuesto, el Medio Oriente. La composición real del petróleo varía dependiendo de su ubicación. Por ejemplo, en Estados Unidos, el petróleo crudo de Pensilvania está constituido en su mayoría por hidrocarburos alifáticos, en tanto que los principales componentes de los petróleos crudos del Oeste son en esencia aromáticos.

Aunque el petróleo contiene literalmente miles de compuestos hidrocarbonados, sus componentes se pueden clasificar de acuerdo con el intervalo de sus puntos de ebullición. Estos hidrocarburos se pueden separar con base en la masa molar mediante destilación fraccionada. El calentamiento del petróleo crudo a aproximadamente 400ºC lo convierte de un aceite viscoso en un vapor caliente y fluido; de esta forma ingresa a la torre de fraccionamiento. El vapor se eleva y se condensa en diferentes recipientes recolectores de acuerdo con las temperaturas a las cuales los distintos componentes del vapor se licuan. Algunos gases se extraen de la parte superior de la columna, y el crudo residual no vaporizado se recoge en la parte inferior.

Probablemente la gasolina es el producto del petróleo mejor conocido. La gasolina, una mezcla de hidrocarburos volátiles, contiene en su mayor parte alcanos, cicloalcanos y determinados hidrocarburos aromáticos. Algunos de estos compuestos son mucho más adecuados como combustible para el motor de un automóvil que otros, de aquí el problema del tratamiento posterior y refinamiento de la gasolina.

La mayor parte de los automóviles tiene la operación de cuatro tiempos del motor del *ciclo de Otto*. Una importante preocupación de la ingeniería es controlar la combustión de la mezcla de gasolina y aire en el interior de cada cilindro para obtener una expansión suave de la mezcla gaseosa. Si la mezcla se quema con demasiada rapidez, el pistón recibe un tirón duro en vez de un impulso fuerte y suave. Esta acción produce un sonido de cascabeleo o de detonación, así como una disminución en la eficiencia de la conversión de la energía de combustión a energía mecánica. Resulta que los hidrocarburos de cadena recta tienen mayor tendencia a producir cascabeleo, en tanto que los hidrocarburos aromáticos y de cadena ramificada producen el impulso suave deseado.

Por lo general, las gasolinas están clasificadas de acuerdo con el *índice de octanaje*, una medida de su tendencia a cau-

Principales fracciones del petróleo

Fracción	Átomos de carbono*	Intervalo del punto de ebullición (°C)	Usos
Gas natural	C_1–C_4	–161 a 20	Combustible y gas de cocina
Éter de petróleo	C_5–C_6	30-60	Disolvente para compuestos orgánicos
Ligroína	C_7	20-135	Disolvente para compuestos orgánicos
Gasolina	C_6–C_{12}	30-180	Combustibles de automóviles
Queroseno	C_{11}–C_{16}	170-290	Combustibles para motores de jet y cohete, calefacción doméstica
Aceite combustible	C_{14}–C_{18}	260-350	Calefacción doméstica y combustible para producción de electricidad
Aceite lubricante	C_{15}–C_{24}	300-370	Lubricantes para automóviles y máquinas

* Las entradas en estas columnas indican los números de átomos de carbono en los compuestos implicados. Por ejemplo, C_1-C_4 implica que en el gas natural los compuestos contienen de 1 a 4 átomos de carbono, y así sucesivamente.

Petróleo crudo.

sar el cascabeleo. En esta escala, a un compuesto C_8 ramificado (2,2,4-trimetilpentano, o isooctano) se le ha asignado arbitrariamente un índice de octanaje de 100, y el del *n*-heptano, un compuesto de cadena recta, es cero. Cuanto más alto sea el índice de octanaje del hidrocarburo, mejor será su desempeño en el motor de combustión interna. Los hidrocarburos aromáticos, como el benceno y el tolueno, tienen los índices de octanaje más altos (106 y 120, respectivamente), como los que poseen los hidrocarburos alifáticos con cadenas ramificadas.

El índice de octano de los hidrocarburos se puede mejorar al añadir pequeñas cantidades de compuestos llamados *agentes antidetonantes*. Entre los que se utilizan con mayor frecuencia están los siguientes:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3\text{—}Pb\text{—}CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

plomotetrametilo

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3\text{—}CH_2\text{—}Pb\text{—}CH_2\text{—}CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

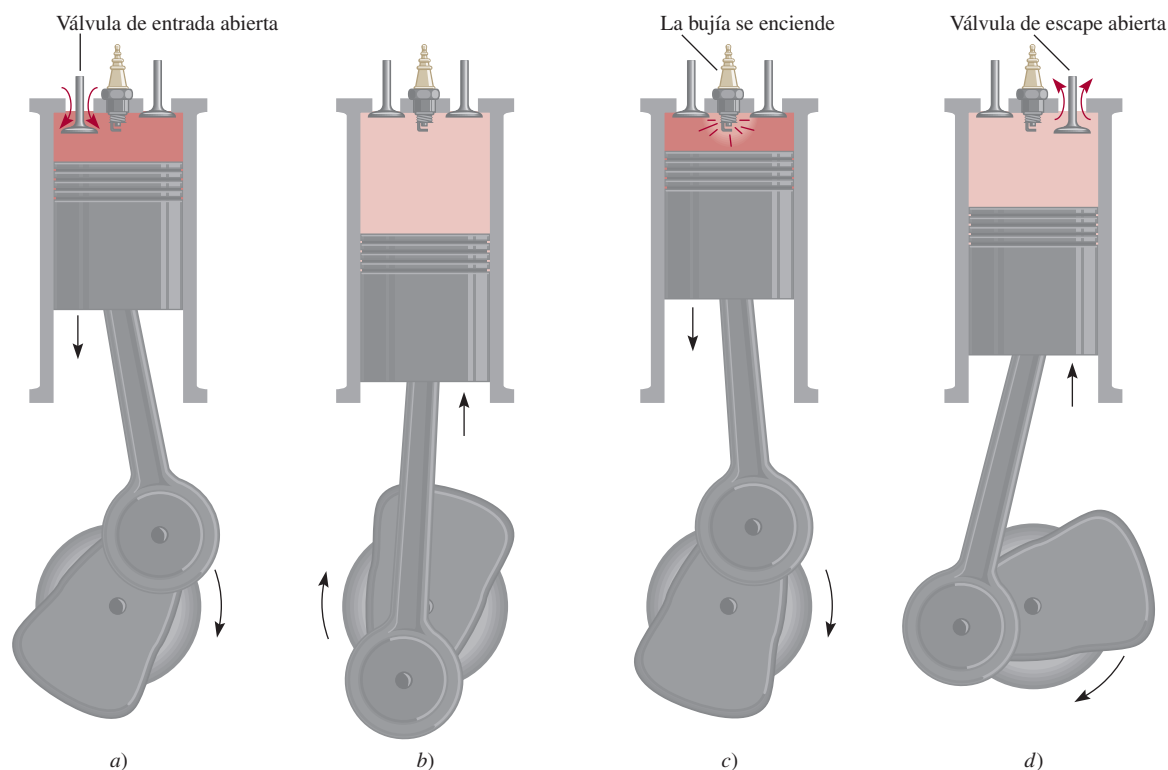
plomo tetraetilo

Columna de destilación fraccionada para separar los componentes del petróleo crudo. A medida que el vapor caliente asciende, se condensa, y los diferentes componentes del petróleo crudo se separan de acuerdo con sus puntos de ebullición, se extraen como se señala.

La adición de 2 a 4 g de cualquiera de estos compuestos a un galón de gasolina incrementa el índice de octanaje en 10 o más. No obstante, el plomo es un metal altamente tóxico, y la descarga constante de las emisiones del automóvil en la atmósfera se ha convertido en un serio problema ambiental. Las regulaciones federales requieren que todos los autos fabricados después de 1974 utilicen gasolinas "sin plomo". Los convertidores catalíticos con que están equipados los automóviles más recientes pueden ser "envenenados" con plomo, otra razón para que este metal se excluya de la gasolina. Para minimizar el cascabeleo, las gasolinas sin plomo contienen metil-*ter*-butil éter (MTBE), el cual minimiza el mencionado ruido e incrementa el contenido de oxígeno de la gasolina, lo que provoca que el combustible se queme más limpiamente. Por desgracia, a finales de la década de 1990 se encontró MTBE en instalaciones de agua potable, principalmente debido a las fugas de gasolina de los tanques de almacenamiento. La sustancia hace que el agua tenga un olor y un sabor nauseabundo, y es un probable carcinógeno humano. En el momento en que este ensayo se está escribiendo, algunos estados han empezado a eliminar paulatinamente el uso del MTBE en la gasolina, aunque no se ha encontrado un sustituto idóneo.

(*continúa*)

QUÍMICA *en acción*

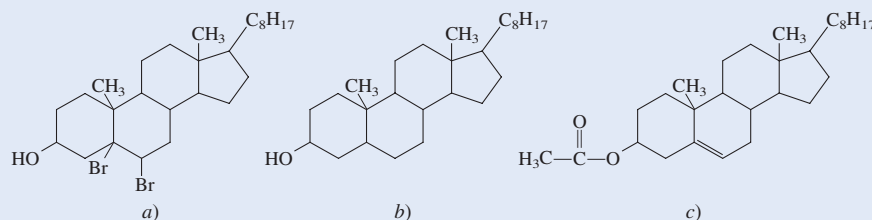
(*continuación*)

Las cuatro etapas de operación de un motor de combustión interna. Éste es el tipo de motor utilizado en casi todos los automóviles, y se describe técnicamente como un motor de ciclo Otto de cuatro tiempos. *a*) La válvula de entrada abre para dejar pasar una mezcla de gasolina y aire. *b*) Durante la etapa de compresión las dos válvulas se cierran. *c*) La bujía enciende y el pistón es empujado hacia abajo. *d*) Por último, a medida que el pistón es empujado hacia abajo, la válvula de escape se abre para dejar pasar el gas del escape.

Solución En el colesterol son dos los grupos funcionales: el grupo hidroxilo y el doble enlace carbono-carbono.

a) La reacción con el bromo tiene como resultado la adición de bromo a los carbonos del doble enlace, que quedan unidos mediante un enlace sencillo.
b) Ésta es una reacción de hidrogenación. De nuevo, el doble enlace carbono-carbono se convierte en un enlace sencillo.
c) El ácido reacciona con el grupo hidroxilo para formar un éster y agua. En la figura 24.10 se muestran los productos de estas reacciones.

C_8H_{17} CH_3 CH_3 HO Br Br $\quad$ C_8H_{17} CH_3 CH_3 HO $\quad$ C_8H_{17} CH_3 CH_3 O $H_3C—C—O$

a) $\quad$ *b*) $\quad$ *c*)

Figura 24.10 Productos formados a partir de la reacción del colesterol con *a*) bromo molecular, *b*) hidrógeno molecular y *c*) ácido acético.

Problema similar: 24.41.

(*continúa*)

Ejercicio de práctica Prediga los productos de la siguiente reacción:

$$CH_3OH + CH_3CH_2COOH \longrightarrow ?$$

La sección “Química en acción” de la página 1048 muestra los principales compuestos orgánicos presentes en el petróleo.

Resumen de conceptos

1. Debido a que los átomos de carbono se pueden unir entre sí formando cadenas lineales o ramificadas, el carbono es capaz de formar más compuestos que ningún otro elemento.
2. Los compuestos orgánicos se derivan de dos tipos de hidrocarburos: los alifáticos y los aromáticos.
3. El metano, CH_4, es el más sencillo de los alcanos, una familia de hidrocarburos cuya fórmula general es C_nH_{2n+2}. El ciclopropano, C_3H_6, es el más sencillo de los cicloalcanos, una familia de alcanos cuyos átomos de carbono se unen formando anillos. Los alcanos y los cicloalcanos son hidrocarburos saturados.
4. El etileno, $CH_2{=}CH_2$, es la más sencilla de las olefinas o alquenos, una clase de hidrocarburos que contiene dobles enlaces carbono-carbono y que tiene la fórmula general C_nH_{2n}.
5. El acetileno, $CH{\equiv}CH$, es el más sencillo de los alquinos, que son compuestos con la fórmula general C_nH_{2n-2}, y contienen triples enlaces carbono-carbono.
6. Los compuestos que contienen uno o más anillos bencénicos se denominan hidrocarburos aromáticos. En estos compuestos se puede llevar a cabo la sustitución por halógenos y grupos alquilo.
7. Los grupos funcionales confieren una reactividad química específica a las moléculas. Las clases de compuestos que se caracterizan por sus grupos funcionales incluyen alcoholes, éteres, aldehídos y cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres y aminas.

Términos básicos

Ácido carboxílico, p. 1044
Alcano, p. 1026
Alcohol, p. 1042
Aldehído, p. 1044
Alqueno, p. 1033
Alquino, p. 1037
Amina, p. 1046
Cetona, p. 1044
Cicloalcano, p. 1033
Éster, p. 1045
Éter, p. 1043
Grupo funcional, p. 1026
Hidrocarburo, p. 1026
Hidrocarburo alifático, p. 1026
Hidrocarburo aromático, p. 1026
Hidrocarburo insaturado, p. 1035
Hidrocarburo saturado, p. 1026
Isómero estructural, p. 1027
Química orgánica, p. 1026
Reacción de condensación, p. 1043
Reacción de sustitución, p. 1040
Reacciones de adición, p. 1035
Saponificación, p. 1046

Preguntas y problemas

Clases de compuestos orgánicos

Preguntas de repaso

24.1 Explique por qué el carbono es capaz de formar más compuestos que cualquier otro elemento.

24.2 ¿Cuál es la diferencia entre hidrocarburos alifáticos y aromáticos?

Hidrocarburos alifáticos

Preguntas de repaso

24.3 ¿Cuál es el significado de “saturado” e “insaturado” cuando se aplica a los hidrocarburos? Dé ejemplos de un hidrocarburo saturado y de un hidrocarburo insaturado.

24.4 Mencione tres fuentes de metano.

24.5 Los alquenos presentan isomería geométrica debido a que está restringida la rotación en torno al enlace C═C. Explique.

24.6 ¿Por qué los alcanos y los alquinos, a diferencia de los alquenos, no presentan isomería geométrica?

24.7 ¿Cuál es la regla de Markovnikov?

24.8 Describa las reacciones características de los alcanos, de los alquenos y de los alquinos.

24.9 ¿Qué factor determina que un átomo de carbono en una molécula sea quiral?

24.10 Dé ejemplos de un alcano sustituido quiral y de un alcano sustituido aquiral.

Problemas

24.11 Dibuje todos los isómeros estructurales posibles del siguiente alcano: C_7H_{16}.

24.12 ¿Cuántos cloropentanos, $C_5H_{11}Cl$, diferentes se pueden producir por la cloración directa del *n*-pentano, $CH_3(CH_2)_3CH_3$? Dibuje la estructura de cada molécula.

24.13 Dibuje todos los isómeros posibles para la molécula C_4H_8.

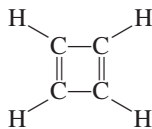
24.14 Dibuje todos los isómeros posibles para la molécula C_3H_5Br.

24.15 Los isómeros estructurales del pentano, C_5H_{12}, tienen puntos de ebullición muy diferentes (vea el ejemplo 24.1). Explique las variaciones observadas en el punto de ebullición en función de la estructura.

24.16 Analice cómo se podría determinar cuáles de los siguientes compuestos son alcanos, cicloalcanos, alquenos o alquinos, sin dibujar sus fórmulas: *a*) C_6H_{12}, *b*) C_4H_6, *c*) C_5H_{12}, *d*) C_7H_{14}, *e*) C_3H_4.

24.17 Dibuje las estructuras de *cis*-2-buteno y *trans*-2-buteno. ¿Cuál de los dos compuestos tendrá mayor calor de hidrogenación? Explique.

24.18 ¿Esperaría que el ciclobutadieno fuera una molécula estable? Explique.

```
H         H
 \       /
  C — C
  ‖     ‖
  C — C
 /       \
H         H
```

24.19 ¿Cuántos diferentes isómeros se podrían derivar del etileno si se reemplazan dos átomos de hidrógeno por un átomo de flúor y un átomo de cloro? Dibuje sus estructuras y nómbrelos. Indique cuáles representan isómeros estructurales y cuáles son isómeros geométricos.

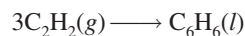
24.20 Sugiera dos pruebas químicas que pudieran ayudar a distinguir entre estos dos compuestos:

a) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$

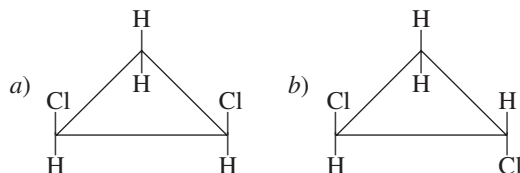
b) $CH_3CH_2CH_2CH{=}CH_2$

24.21 El ácido sulfúrico (H_2SO_4) se adiciona al doble enlace de los alquenos como H^+ y $^-OSO_3H$. Prediga los productos que se formarán cuando el ácido sulfúrico reaccione con *a*) etileno y *b*) propeno.

24.22 El acetileno es un compuesto inestable. Tiende a formar benceno, según la reacción:

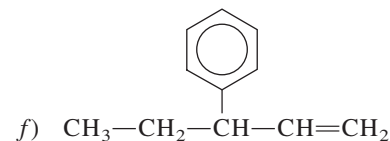
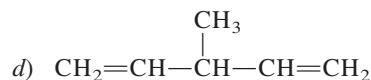
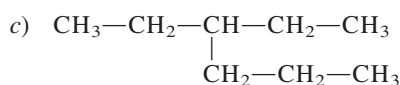
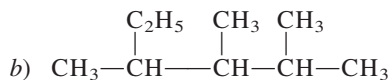
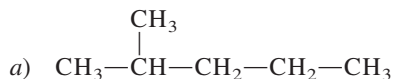
$$3C_2H_2(g) \longrightarrow C_6H_6(l)$$

Calcule el cambio de entalpía estándar, en kilojoules, para esta reacción a 25°C.

24.23 Prediga los productos que se obtienen a partir de la adición de HBr a: *a*) 1-buteno y *b*) 2-buteno.

24.24 Los isómeros geométricos no se limitan a los compuestos que contienen el enlace C═C. Por ejemplo, ciertos cicloalcanos disustituidos pueden existir en las formas *cis* y *trans*. Marque las siguientes moléculas como el isómero *cis* o *trans* del mismo compuesto:

24.25 ¿Cuáles de los siguientes aminoácidos son quirales?: *a*) $CH_3CH(NH_2)COOH$, *b*) $CH_2(NH_2)COOH$, *c*) $CH_2(OH)CH(NH_2)COOH$

24.26 Nombre los siguientes compuestos:

a) $CH_3—CH(CH_3)—CH_2—CH_2—CH_3$ (con CH_3 sobre el segundo carbono)

```
        CH3
        |
a)  CH3—CH—CH2—CH2—CH3

        C2H5    CH3  CH3
        |       |    |
b)  CH3—CH——————CH———CH—CH3

c)  CH3—CH2—CH—CH2—CH3
            |
            CH2—CH2—CH3

               CH3
               |
d)  CH2═CH—CH—CH═CH2

e)  CH3—C≡C—CH2—CH3

            C6H5 (anillo bencénico)
            |
f)  CH3—CH2—CH—CH═CH2
```

24.27 Escriba las fórmulas estructurales de los siguientes compuestos orgánicos: *a*) 3-metilhexano, *b*) 1,3,5-triclorociclohexano, *c*) 2,3-dimetilpentano, *d*) 2-bromo-4-fenilpentano, *e*) 3,4,5-trimetiloctano.

24.28 Escriba las fórmulas estructurales de los siguientes compuestos: *a*) *trans*-2-penteno, *b*) 2-etil-1-buteno, *c*) 4-etil-*trans*-2-hepteno, *d*) 3-fenil-butino.

Hidrocarburos aromáticos

Preguntas de repaso

24.29 Comente acerca de la gran estabilidad del benceno comparada con la del etileno. ¿Por qué el etileno presenta reacciones de adición mientras que el benceno experimenta reacciones de sustitución?

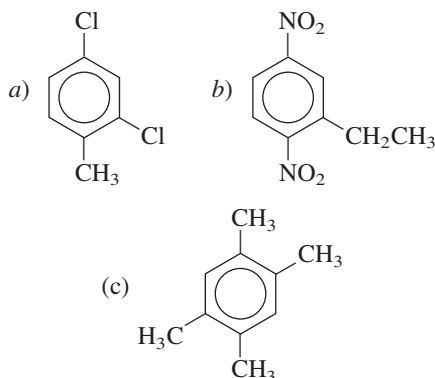
24.30 Tanto la molécula de benceno como la de ciclohexano contienen un anillo de seis miembros. El benceno tiene una molécula plana y el ciclohexano no. Explique.

Problemas

24.31 Escriba las estructuras de los siguientes compuestos: *a*) 1-bromo-3-metilbenceno, *b*) 1-cloro-2-propilbenceno, *c*) 1,2,4,5-tetrametilbenceno.

24.32 Nombre los siguientes compuestos:

a) Cl, Cl, CH_3 (anillo bencénico) *b*) NO_2, CH_2CH_3, NO_2 (anillo bencénico)

(c) CH_3, CH_3, H_3C, CH_3 (anillo bencénico)

Química de los grupos funcionales

Preguntas de repaso

24.33 ¿Qué son los grupos funcionales? ¿Por qué es lógico y útil clasificar los compuestos orgánicos de acuerdo con sus grupos funcionales?

24.34 Dibuje la estructura de Lewis para cada uno de los siguientes grupos funcionales: alcohol, éter, aldehído, cetona, ácido carboxílico, éster, amina.

Problemas

24.35 Dibuje estructuras para moléculas con las siguientes fórmulas: *a*) CH_4O, *b*) C_2H_6O, *c*) $C_3H_6O_2$, *d*) C_3H_8O.

24.36 Clasifique cada una de las siguientes moléculas como alcohol, aldehído, cetona, ácido carboxílico, amina o éter:

a) $CH_3—O—CH_2—CH_3$

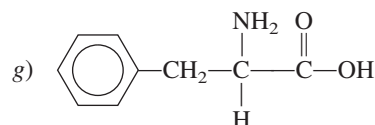
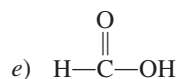
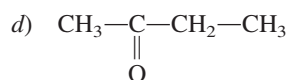
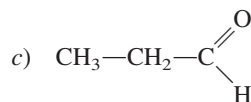
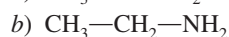
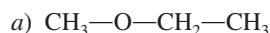
b) $CH_3—CH_2—NH_2$

c) $CH_3—CH_2—C(=O)—H$

d) $CH_3—C(=O)—CH_2—CH_3$

e) $H—C(=O)—OH$

f) $CH_3—CH_2CH_2—OH$

g) $C_6H_5—CH_2—C(NH_2)(H)—C(=O)—OH$

24.37 Por lo general los aldehídos se oxidan al aire más fácilmente que las cetonas. Utilice acetaldehído y acetona como ejemplos y demuestre por qué en este aspecto las cetonas, como la acetona, son más estables que los aldehídos.

24.38 Complete la siguiente ecuación e identifique los productos:

$$HCOOH + CH_3OH \longrightarrow$$

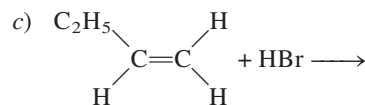
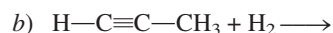
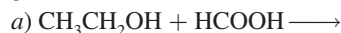
24.39 Un compuesto tiene la fórmula empírica $C_5H_{12}O$. Mediante oxidación controlada se convierte en un compuesto cuya fórmula empírica es $C_5H_{10}O$, que se comporta como una cetona. Dibuje las estructuras posibles para el compuesto original y el compuesto final.

24.40 Un compuesto con la fórmula molecular $C_4H_{10}O$ no reacciona con sodio metálico. En presencia de la luz, el compuesto reacciona con Cl_2 para formar tres compuestos de fórmula C_4H_9OCl. Dibuje una estructura para el compuesto original, consistente con esta información.

24.41 Prediga el producto o productos de cada una de las siguientes reacciones:

a) $CH_3CH_2OH + HCOOH \longrightarrow$

b) $H—C \equiv C—CH_3 + H_2 \longrightarrow$

c) $(C_2H_5)(H)C=C(H)(H) + HBr \longrightarrow$

24.42 Identifique los grupos funcionales en cada una de las siguientes moléculas:

a) $CH_3CH_2COCH_2CH_2CH_3$

b) $CH_3COOC_2H_5$

c) $CH_3CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_3$

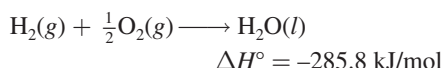
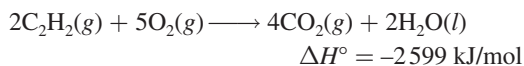
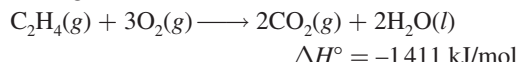
Problemas adicionales

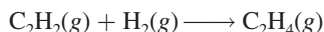
24.43 Dibuje todos los isómeros estructurales posibles para la molécula que tiene la fórmula C_7H_7Cl. La molécula contiene un anillo bencénico.

24.44 Dados los siguientes datos

$$C_2H_4(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(l) \quad \Delta H° = -1\,411 \text{ kJ/mol}$$

$$2C_2H_2(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 2H_2O(l) \quad \Delta H° = -2\,599 \text{ kJ/mol}$$

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \quad \Delta H° = -285.8 \text{ kJ/mol}$$

calcule el calor de hidrogenación del acetileno:

$$C_2H_2(g) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_4(g)$$

24.45 Sugiera cuál miembro de cada uno de los siguientes pares de compuestos es más reactivo y explique la razón: *a*) propano y ciclopropano; *b*) etileno y metano; *c*) acetaldehído y acetona.

24.46 Sugiera cuáles de los siguientes tipos de compuestos pueden formar enlaces de hidrógeno con moléculas de agua: *a*) ácidos carboxílicos, *b*) alquenos, *c*) éteres, *d*) aldehídos, *e*) alcanos, *f*) aminas.

24.47 Se encontró que un compuesto orgánico contiene 37.5% de carbono, 3.2% de hidrógeno y 59.3% de flúor (% en masa). A partir de 1.00 g de la sustancia, a 90°C, se obtuvieron los siguientes datos de presión y volumen:

P **(atm)**	***V*** **(L)**
2.00	0.332
1.50	0.409
1.00	0.564
0.50	1.028

Se sabe que la molécula no tiene un momento dipolar. *a*) ¿Cuál es la fórmula empírica de esta sustancia? *b*) ¿Esta sustancia se comporta como un gas ideal? *c*) ¿Cuál es su fórmula molecular? *d*) Dibuje la estructura de Lewis para esta molécula y describa su geometría. *e*) ¿Cuál es el nombre sistemático del compuesto?

24.48 Mencione por lo menos un uso comercial para cada uno de los siguientes compuestos: *a*) 2-propanol (isopropanol), *b*) ácido acético, *c*) naftaleno, *d*) metanol, *e*) etanol, *f*) etilenglicol, *g*) metano, *h*) etileno.

24.49 ¿Cuántos litros de aire (78% de N_2, 22% de O_2 en volumen) a 20°C y 1.00 atm se necesitan para la combustión completa de 1.0 L de octano, C_8H_{18}, un componente típico de la gasolina que tiene una densidad de 0.70 g/mL?

24.50 ¿Cuántos enlaces sigma carbono-carbono están presentes en cada una de las siguientes moléculas? *a*) 2-butino, *b*) antraceno (vea la figura 24.7), *c*) 2,3-dimetilpentano.

24.51 ¿Cuántos enlaces sigma carbono-carbono están presentes en cada una de las siguientes moléculas? *a*) benceno, *b*) ciclobutano, *c*) 3-etil-2-metilpentano.

24.52 La combustión de 20.63 mg del compuesto Y, que sólo contiene C, H y O, con un exceso de oxígeno, produjo 57.94 mg de CO_2 y 11.85 mg de H_2O. *a*) Calcule cuántos miligramos de C, H y O había en la muestra original de Y. *b*) Deduzca la fórmula empírica de Y. *c*) Sugiera una estructura factible para Y si la fórmula empírica es la misma que la molecular.

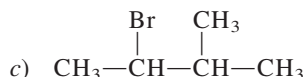
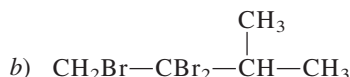
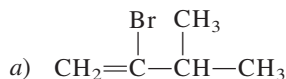
24.53 Dibuje todos los isómeros estructurales para los compuestos con la fórmula $C_4H_8Cl_2$. Indique cuáles son quirales y dé sus nombres sistemáticos.

24.54 La combustión de 3.795 mg de un líquido B, que sólo contiene C, H y O, con un exceso de oxígeno, produjo 9.708 mg de CO_2 y 3.969 mg de H_2O. En una determinación de su masa molar, se evaporó 0.205 g de B a 1.00 atm y 200.0°C y ocupó un volumen de 89.8 mL. Deduzca la fórmula empírica, la masa molar y la fórmula molecular de B y dibuje tres estructuras factibles.

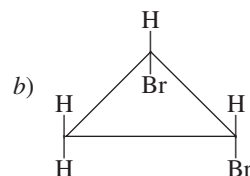
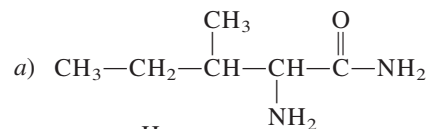
24.55 Partiendo de 3-metil-1-butino, muestre cómo se podrían preparar los siguientes compuestos:

a) $CH_2{=}C(Br){-}CH(CH_3){-}CH_3$

b) $CH_2Br{-}CBr_2{-}CH(CH_3){-}CH_3$

c) $CH_3{-}CH(Br){-}CH(CH_3){-}CH_3$

24.56 Marque los átomos de carbono asimétricos en los siguientes compuestos:

a) $CH_3{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}CH(NH_2){-}C({=}O){-}NH_2$

b) Ciclopropano con sustituyentes: H y Br en un carbono; H y H en otro carbono; H y Br en el tercer carbono.

24.57 Suponga que el benceno contiene tres enlaces sencillos y tres enlaces dobles. ¿Cuántos isómeros diferentes se esperarían para el diclorobenceno ($C_6H_4Cl_2$)? Dibuje todas las estructuras propuestas.

24.58 Escriba la fórmula estructural de un aldehído que sea isómero estructural de la acetona.

24.59 Dibuje las estructuras de los siguientes compuestos: *a*) ciclopentano, *b*) *cis*-2-buteno, *c*) 2-hexanol, *d*) 1,4-dibromobenceno, *e*) 2-butino.

24.60 Diga a qué clase pertenecen los siguientes compuestos:

a) C_4H_9OH
b) $CH_3OC_2H_5$
c) C_2H_5CHO
d) C_6H_5COOH
e) CH_3NH_2

24.61 El etanol, C_2H_5OH, y el éter dimetílico, CH_3OCH_3, son isómeros estructurales. Compare sus puntos de fusión y de ebullición, y sus solubilidades en agua.

24.62 Las aminas son bases de Brønsted. El desagradable olor del pescado se debe a la presencia de ciertas aminas. Explique por qué los cocineros suelen agregar jugo de limón para eliminar el olor del pescado (además de mejorar su sabor).

24.63 Suponga que tiene dos recipientes, cada uno con un líquido incoloro. Sabe que uno de los líquidos es ciclohexano y el otro es benceno. Sugiera una prueba química que le permita distinguir entre estos dos líquidos.

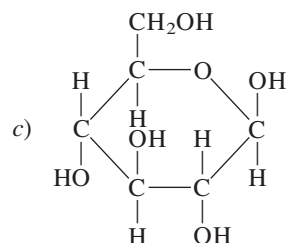
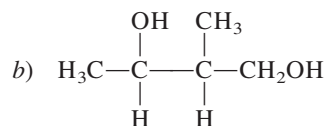
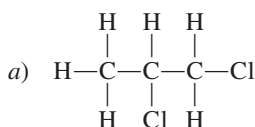
24.64 Dé los nombres químicos de los siguientes compuestos orgánicos y escriba sus fórmulas: gas de los pantanos, alcohol de grano, alcohol de madera, alcohol de fricción, anticongelante, bolitas de naftalina, ingrediente principal del vinagre.

24.65 El compuesto $CH_3—C{\equiv}C—CH_3$ se hidrogena hasta un alqueno, utilizando platino como catalizador. Prediga si el producto será el isómero *trans* puro, el isómero *cis* puro, o una mezcla de los dos isómeros. Con base en la predicción, comente acerca del mecanismo de la catálisis heterogénea.

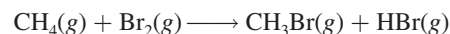
24.66 ¿Cuántos átomos de carbono asimétricos están presentes en cada uno de los siguientes compuestos?

a)
$$\begin{array}{ccccccc} & & H & & H & & H & \\ & & | & & | & & | & \\ H & — & C & — & C & — & C & — Cl \\ & & | & & | & & | & \\ & & H & & Cl & & H & \end{array}$$

b)
$$\begin{array}{ccccc} & OH & & CH_3 & \\ & | & & | & \\ H_3C — & C & — & C & — CH_2OH \\ & | & & | & \\ & H & & H & \end{array}$$

c)
```
             CH2OH
              |
      H       C———O      OH
      |     / |     \    |
      C       H       C
      | \   OH   H  / |
     HO    C———C      H
           |   |
           H   OH
```

24.67 El isopropanol se prepara a partir de la reacción del propileno (CH_3CHCH_2) con ácido sulfúrico seguida de tratamiento con agua. *a*) Muestre la secuencia de pasos que llevan al producto. ¿Cuál es el papel del ácido sulfúrico? *b*) Dibuje la estructura de un alcohol que sea isómero del isopropanol. *c*) ¿Es quiral la molécula de isopropanol? *d*) ¿Cuál propiedad del isopropanol lo hace útil como alcohol de fricción?

24.68 Cuando se expone a la luz una mezcla de metano y vapor de bromo, ocurre lentamente la siguiente reacción:

$$CH_4(g) + Br_2(g) \longrightarrow CH_3Br(g) + HBr(g)$$

Sugiera un mecanismo para esta reacción. (*Ayuda:* Los vapores de bromo son de color rojo oscuro, el metano es incoloro).

24.69 En condiciones de catálisis ácida, los alquenos reaccionan con agua para formar alcoholes. Como en el caso de los halogenuros de hidrógeno, la reacción de adición en la formación del alcohol también está regida por la regla de Markovnikov. Un alqueno de una masa molar de aproximadamente 42 g reacciona con agua y ácido sulfúrico para producir un compuesto que reacciona con disolución de dicromato de potasio para producir una cetona. Identifique todos los compuestos en los pasos precedentes.

Problemas especiales

24.70 La 2-butanona puede reducirse a 2-butanol haciendo uso de reactivos como el hidruro de litio y el aluminio ($LiAlH_4$). *a*) Escriba la fórmula del producto. ¿Es quiral? *b*) En realidad, el producto no presenta actividad óptica. Explique.

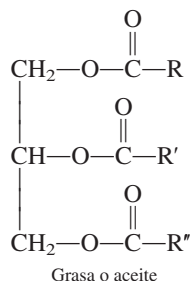
24.71 Escriba las estructuras de tres alquenos que produzcan 2-metilbutano luego de sufrir hidrogenación.

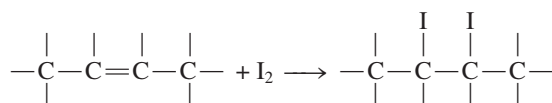
24.72 Un alcohol se convirtió en ácido carboxílico con dicromato ácido de potasio. Se agregó una muestra de 4.46 g del ácido a 50.0 mL de NaOH 2.27 *M,* y el exceso de NaOH requirió 28.7 mL de HCl 1.86 *M* para la neutralización. ¿Cuál es la fórmula molecular del alcohol?

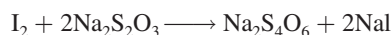
24.73 Escriba las fórmulas estructurales de los alcoholes con la fórmula $C_6H_{13}O$, e indique las que sean quirales. Muestre sólo los átomos de C y los grupos —OH.

24.74 Grasa o aceite son los nombres para una misma clase de compuestos, denominados triglicéridos, que contienen tres grupos éster

$$\begin{array}{l} CH_2-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R \\ | \\ CH-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R' \\ | \\ CH_2-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R'' \end{array}$$

Grasa o aceite

donde R, R′ y R″ representan largas cadenas hidrocarbonadas. *a*) Sugiera una reacción que conduzca a la formación de una molécula de triglicérido, iniciando con glicerol y ácidos carboxílicos (para la estructura del glicerol vea la página 470). *b*) Antiguamente, los jabones se hacían hidrolizando las grasas animales con lejía (una disolución de hidróxido de sodio). Escriba una ecuación para esta reacción. *c*) La diferencia entre grasas y aceites es que, a temperatura ambiente, las primeras son sólidas, y los segundos, líquidos. En general las grasas son de origen animal, en tanto que los aceites suelen ser de origen vegetal. Los puntos de fusión de estas sustancias dependen del número de enlaces C═C (o del grado de insaturación) presentes: cuanto mayor sea el número de enlaces C═C, menor será el punto de fusión y mayor la probabilidad de que la sustancia sea líquida. Explique. *d*) Una forma de convertir un aceite líquido en una grasa sólida es hidrogenando el aceite, un proceso mediante el cual algunos o todos los enlaces C═C se convierten en enlaces C—C. Este proceso prolonga la vida de almacenamiento del aceite, al eliminar los grupos C═C, más reactivos, y facilita su empaque. ¿Cómo se podría realizar este proceso (es decir, qué reactivos y cuál catalizador se emplearían)? *e*) El grado de insaturación de un aceite se determina haciendo reaccionar el aceite con yodo, que reacciona con el enlace C═C, como se muestra:

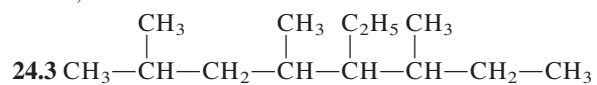
$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-\overset{|}{\underset{|}{C}}- + I_2 \longrightarrow -\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{I}{\underset{|}{C}}-\overset{I}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$$

El procedimiento consiste en adicionar al aceite una cantidad conocida de yodo y dejar que la reacción se complete. La cantidad de yodo en exceso (que no reaccionó) se determina valorando el yodo que queda con una disolución patrón de tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3$):

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

El número de gramos de yodo que reaccionan con 100 gramos del aceite recibe el nombre de *índice de yodo*. En un experimento se agregaron 43.8 g de I_2 a 35.3 g de aceite de maíz. El exceso de yodo requirió de 20.6 mL de una disolución de $Na_2S_2O_3$ 0.142 *M* para la neutralización. Calcule el índice de yodo del aceite de maíz.

Respuestas a los ejercicios de práctica

24.1 5.

24.2 4,6-dietil-2-metiloctano

24.3
$$\begin{array}{ccccccccccccccc} & & CH_3 & & & & CH_3 & & C_2H_5 & & CH_3 & & & & \\ & & | & & & & | & & | & & | & & & & \\ CH_3 & — & CH & — & CH_2 & — & CH & — & CH & — & CH & — & CH_2 & — & CH_3 \end{array}$$

24.4 No.

24.5 $CH_3CH_2COOCH_3$ y H_2O.

MISTERIO DE LA

química

Desaparición de huellas digitales*

En 1993 se suscitó el secuestro de una niña, a quien sacaron de su hogar en un automóvil. Poco después logró escapar de manos de su captor y, con la ayuda de un vecino, volvió segura y a salvo a su hogar. Pocos días después la policía arrestó a un sospechoso y recuperó el auto. Al recabar las pruebas en contra de aquel hombre, los oficiales se dieron cuenta de que carecían de evidencias contundentes. La descripción detallada de la niña indicaba que ella debió haber estado en el auto, aunque ninguna de sus huellas se pudo encontrar. Por fortuna, la policía pudo vincular a la víctima con el auto y su dueño al comparar las fibras encontradas en el interior con las del camisón de la niña.

¿Qué son las huellas digitales? Las yemas de nuestros dedos están grabadas con poros de sudor. Cuando un dedo toca algo, el sudor de esos poros se deposita en la superficie, proporcionando una imagen exacta del patrón de surcos, llamado huella digital. No existen dos individuos con las mismas huellas digitales. Este hecho hace que la correspondencia de huellas digitales sea uno de los métodos más eficaces para identificar sospechosos criminales.

¿Por qué la policía no pudo encontrar las huellas de la niña en el auto? El residuo que se deposita mediante las huellas dactilares es de cerca de 99% de agua. El otro 1% contiene aceites y ácidos grasos, ésteres, aminoácidos y sales. Las muestras de huellas digitales de personas adultas contienen aceites pesados y cadenas largas de carbono ligadas entre sí por grupos de éster, pero las muestras de los niños contienen en su mayoría cadenas más cortas de grasa y no esterificadas, que son más ligeras y volátiles. (Los átomos de hidrógeno se omiten con fines de claridad.)

$$\mathrm{C{-}C{-}C{-}C{-}C{-}C{-}C{-}C{-}C{-}C{-}C{-}C{-}C(=O){-}OH}$$

de la huella digital de un niño

$$\mathrm{C{-}C{-}C{-}C{-}C{-}C{-}C{-}C{-}C{-}C{-}C{-}C{-}C{-}C{-}C{-}C(=O){-}O{-}C{-}C{-}C{-}C{-}C{-}C{-}C{-}C{-}C{-}C{-}C{-}C{-}C{-}C{-}C{-}C}$$

de la huella digital de un adulto

En general, las huellas digitales de una persona adulta duran al menos varios días, pero las de los niños muchas veces se desvanecen en el transcurso de 24 horas. Por esta razón, en casos que implican niños, la investigación de la escena del crimen debe realizarse con mucha rapidez.

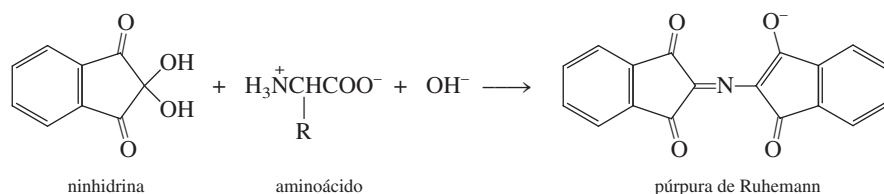
* Adaptado con autorización de "The Disappearing Fingerprints" por Deborah Noble, *CHEM MATTERS*. Febrero de 1997, p. 9. Derechos reservados 1997 American Chemical Society.

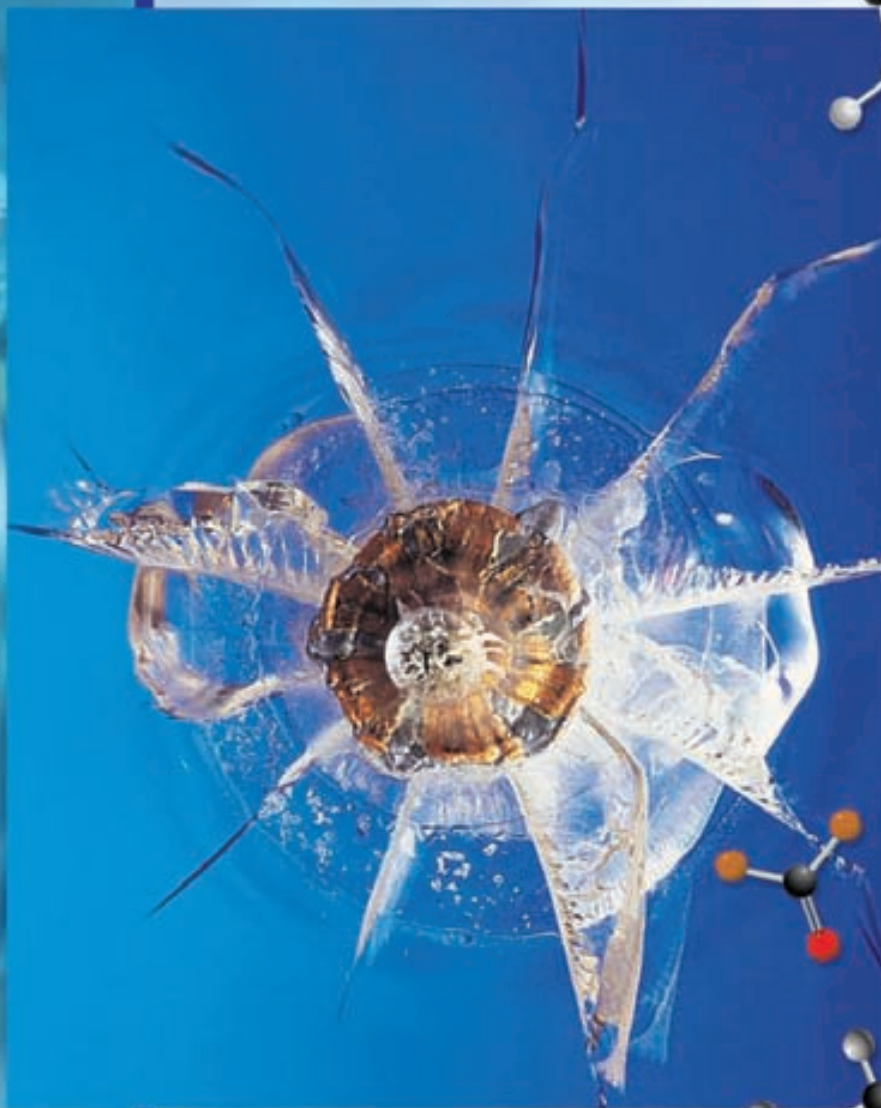
Indicios químicos

Cuando un dedo toca una superficie, deja un patrón invisible de aceite llamado huella digital latente. Los investigadores forenses deben hacer de una huella digital latente una impresión visible que se pueda fotografiar y después escanear y almacenar para propósitos comparativos. A continuación se muestran algunos métodos comunes para lograrlo.

1. El método que consiste en aplicar polvo: éste es el método tradicional en el cual un polvo fino (por lo general negro de humo, el cual es una forma amorfa del carbono obtenido por descomposición térmica de los hidrocarburos) se espolvorea sobre superficies no porosas. El polvo se pega al sudor, con lo que el patrón de surcos se hace visible. Una mejora de este método es el uso de polvos fluorescentes. ¿Cuáles son las ventajas de esta modificación?
2. El método del yodo: cuando se calienta, el yodo se sublima y su vapor entra en reacción con los enlaces dobles carbono-carbono en las grasas y los aceites, con lo que el patrón de surcos se tiñe de un color café amarillento. Este método se adecua en particular a las huellas dactilares depositadas en objetos porosos como papeles y cartulina. Escriba una ecuación en la que se muestre la reacción del I_2 con grasas y aceites.
3. El método de la ninhidrina: éste es uno de los métodos más populares para la detección de huellas latentes en las superficies absorbentes y porosas como el papel y la madera. Este método está basado en una reacción compleja entre la ninhidrina y los aminoácidos (vea la tabla 25.2) en presencia de una base para producir un compuesto, el cual se vuelve púrpura cuando se calienta. La ecuación sin balancear es

$$\text{ninhidrina} + H_3\overset{+}{N}CH(R)COO^- + OH^- \longrightarrow \text{púrpura de Ruhemann}$$

ninhidrina aminoácido púrpura de Ruhemann

donde R es un sustituyente. Como los aminoácidos en el sudor no interactúan con el contenido de celulosa del papel o la madera, esta técnica permite crear impresiones de huellas que pueden tener muchos años de antigüedad. Dibuje las estructuras de resonancia del púrpura de Ruhemann que muestren el movimiento de electrones con flechas curvas.

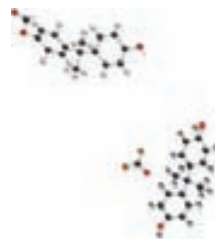
Polímeros orgánicos sintéticos y naturales

La fortaleza de una clase de polímero, llamado Lexan, es tan grande que se utiliza para fabricar ventanas a prueba de balas. Los modelos muestran los monómeros iniciadores, bifenol-A ($C_{15}H_{16}O_2$) y fosgeno ($COCl_2$) y una de las unidades que se repiten en el Lexan.

Sumario

Avance del capítulo

- Comenzaremos con el análisis de las propiedades generales de los polímeros orgánicos. (25.1)
- Después estudiaremos la síntesis de los polímeros orgánicos mediante las reacciones de adición y las reacciones de condensación. Examinaremos tanto al hule natural como al sintético, así como otros polímeros sintéticos. (25.2)
- Luego, aprenderemos que las proteínas son polímeros basados en aminoácidos. Examinaremos la estructura de una molécula de proteína en cuanto a sus estructuras primaria, secundaria, terciaria y cuaternaria. También estudiaremos la estabilidad de una molécula de proteína, el efecto de cooperatividad y la desnaturalización de las proteínas. (25.3)
- El capítulo finaliza con un breve análisis de la estructura y composición de los materiales genéticos, como el ácido desoxirribonucleico (ADN) y el ácido ribonucleico (ARN). (25.4)

Los polímeros son moléculas muy grandes que contienen cientos o miles de átomos. Los polímeros se han utilizado desde la prehistoria y los químicos los han sintetizado desde el siglo pasado. Los polímeros naturales son fundamentales en todos los procesos de la vida y nuestra sociedad tecnológica es por completo dependiente de los polímeros sintéticos.

En este capítulo se estudian algunas de las propiedades y métodos de preparación de polímeros orgánicos sintéticos importantes, además de dos polímeros naturales que son vitales para los sistemas vivos: las proteínas y los ácidos nucleicos.

25.1 Propiedades de los polímeros

Un ***polímero*** es *un compuesto molecular que se distingue por tener una masa molar grande, que comprende desde miles a millones de gramos, y por estar formado por muchas unidades que se repiten.* Las propiedades físicas de los polímeros, también conocidos como macromoléculas, son muy distintas a las de las moléculas pequeñas comunes, y para estudiarlas se necesitan técnicas especiales.

Entre los polímeros naturales figuran las proteínas, los ácidos nucleicos, la celulosa (polisacáridos) y el hule (poliisopreno). La mayor parte de los polímeros sintéticos son compuestos orgánicos. Los ejemplos más comunes son el nailon o poli(hexametilenadipamida); el dacrón o poli(etilen tereftalato); y la lucita o plexiglas, poli(metil metacrilato).

El desarrollo de la química de los polímeros empezó en la década de 1920 con la investigación del comportamiento desconcertante de ciertos materiales, incluidos la madera, la gelatina, el algodón y el hule. Por ejemplo, cuando el hule, cuya fórmula empírica conocida es C_5H_8, se disolvía en un disolvente orgánico, la disolución presentaba varias propiedades poco comunes, como viscosidad alta, presión osmótica baja y una disminución insignificante del punto de congelación. Estas observaciones sugerían de manera enfática que estaban presentes algunos solutos de masa molar muy grande, pero los químicos de esa época no estaban preparados para aceptar la idea de que pudieran existir dichas moléculas gigantes. En vez de ello, postularon que los materiales como el hule consistían en agregados de unidades moleculares pequeñas, como C_5H_8 o $C_{10}H_{16}$, unidas por fuerzas intermoleculares. Esta creencia errónea persistió durante varios años, hasta que Hermann Staudinger[1] demostró sin duda alguna que dichos agregados eran, de hecho, moléculas extraordinariamente grandes, y que cada una contenía muchos miles de átomos unidos por enlaces covalentes.

Cuando se logró entender la estructura de estas macromoléculas se abrió el camino para la fabricación de polímeros, que ahora se manifiestan en casi todos los aspectos de nuestra vida diaria. Alrededor de 90% de los químicos actuales, incluidos los bioquímicos, trabajan con polímeros.

25.2 Polímeros orgánicos sintéticos

Debido a su tamaño, se podría esperar que las moléculas que contienen miles de átomos de carbono e hidrógeno formaran un gran número de isómeros estructurales y geométricos (si es que están presentes enlaces C═C). Sin embargo, estas moléculas están formadas por ***monómeros***, *o unidades simples que se repiten*, y este tipo de composición limita de manera importante el número de posibles isómeros. Los polímeros sintéticos se obtienen al unir monómeros, uno cada vez, mediante reacciones de adición y de condensación.

Reacciones de adición

Las reacciones de adición se explicaron en la página 1035.

En las reacciones de adición participan compuestos insaturados que contienen dobles o triples enlaces, particularmente C═C y C≡C. La hidrogenación y las reacciones de halogenuros de hidrógeno y de halógenos con alquenos y alquinos son ejemplos de reacciones de adición.

El polietileno es un polímero muy estable que se emplea en las envolturas para empaque. Se obtiene por la unión de monómeros de etileno mediante un mecanismo de reacción de adición. Primero se calienta una molécula *iniciadora* (R_2) para producir dos radicales:

$$R_2 \longrightarrow 2R\cdot$$

[1] Hermann Staudinger (1881-1963). Químico alemán. Uno de los pioneros de la química de polímeros. Staudinger fue distinguido con el premio Nobel de Química en 1953.

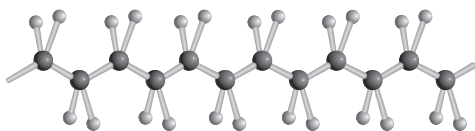



Figura 25.1 Estructura del polietileno. Cada átomo de carbono tiene hibridación sp^3.

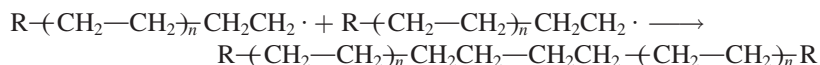
El radical reactivo ataca una molécula de etileno y se genera un nuevo radical:

$$R\cdot + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow R{-}CH_2{-}CH_2\cdot$$

el cual más tarde reacciona con otra molécula de etileno, y así sucesivamente:

$$R{-}CH_2{-}CH_2\cdot + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow R{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2\cdot$$

Muy pronto se forma una cadena larga de grupos CH_2. Después de cierto tiempo, este proceso finaliza al combinarse dos radicales de cadena larga para producir el polímero conocido como polietileno:

$$R{-}\!\left(CH_2{-}CH_2\right)_{n}\!CH_2CH_2\cdot + R{-}\!\left(CH_2{-}CH_2\right)_{n}\!CH_2CH_2\cdot \longrightarrow$$
$$R{-}\!\left(CH_2{-}CH_2\right)_{n}\!CH_2CH_2{-}CH_2CH_2{-}\!\left(CH_2{-}CH_2\right)_{n}\!R$$

donde $\left(CH_2{-}CH_2\right)_n$ es una abreviatura convencional adecuada para representar la unidad repetida en el polímero. Se sobreentiende que el valor de n es muy grande, del orden de varios cientos.

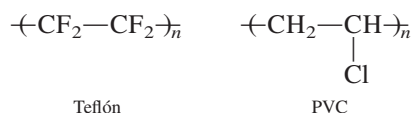
Las cadenas individuales de polietileno están bien compactadas, lo que explica las propiedades cristalinas de la sustancia (figura 25.1). El polietileno se utiliza sobre todo en las películas de empaques de comida congelada y otras envolturas. Un tipo de polietileno tratado especialmente, llamado Tyvek, se utiliza como aislante en las casas.

Sobres comunes de correo hechos de Tyvek.

Los *polímeros hechos de un solo tipo de monómero*, como el polietileno, se denominan ***homopolímeros***. El teflón o politetrafluoroetileno (figura 25.2) y el poli(cloruro de vinilo) (PVC) también son homopolímeros que se sintetizan vía un mecanismo radicalario:

$$\left(CF_2{-}CF_2\right)_n \qquad \left(CH_2{-}\underset{\substack{|\\Cl}}{CH}\right)_n$$

Teflón   PVC

Figura 25.2 Utensilio de cocina cubierto con Silverstone, el cual contiene politetrafluoroetileno.

La química de los polímeros se vuelve más compleja si las unidades de partida son asimétricas:

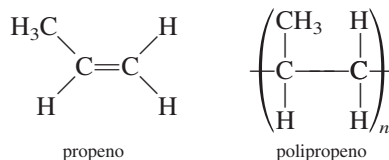
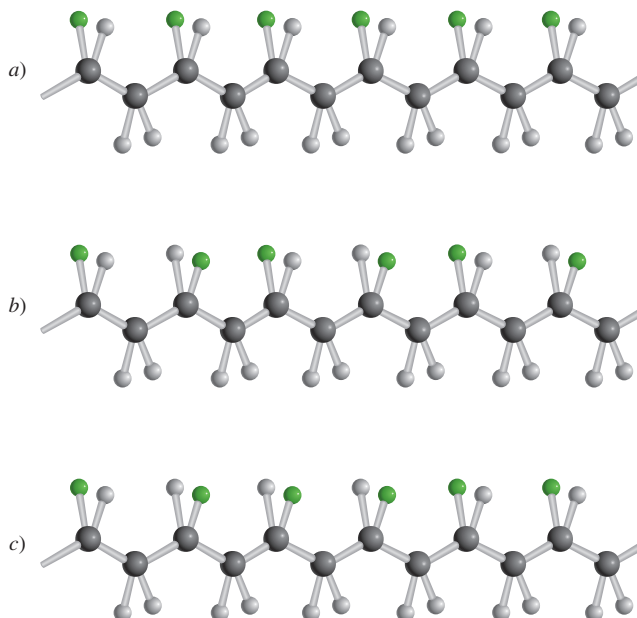
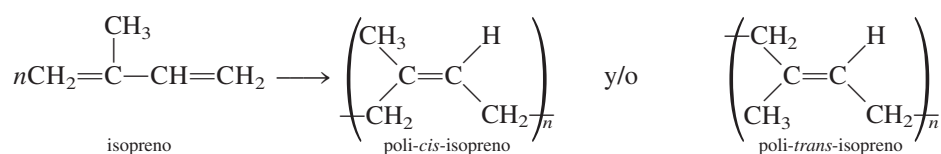
$$\underset{\text{propeno}}{\overset{H_3C\qquad\quad H}{\underset{H\qquad\quad H}{C{=}C}}} \qquad \underset{\text{polipropeno}}{\left(\underset{\substack{|\\H}}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}{-}\underset{\substack{|\\H}}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}\right)_n}$$

En una reacción de adición de propenos se pueden formar varios isómeros geométricos (figura 25.3). Si la adición es aleatoria, se obtienen polipropenos *atácticos*, que no se compactan bien. Estos polímeros son gomosos, amorfos y relativamente débiles. Otras dos posibilidades de reacción son una estructura *isotáctica,* en la que todos los grupos R están del mismo lado en los átomos de carbono asimétricos, y la forma *sindiotáctica*, en la que los grupos R alternan a la izquierda y a la derecha de los carbonos asimétricos. De éstos, el isómero isotáctico es el que tiene el punto de ebullición más alto y la mayor cristalinidad, además de que sus propiedades mecánicas son superiores.

Figura 25.3 Estereoisómeros de polímeros. Cuando el grupo R (esfera verde) es CH_3, el polímero es el polipropeno. *a*) Cuando todos los grupos R están de un lado de la cadena, se dice que el polímero es isotáctico. *b*) Cuando los grupos R se alternan de lado a lado, se dice que el polímero es sindiotáctico. *c*) Cuando los grupos R están dispuestos de manera aleatoria, el polímero es atáctico.

El principal problema al que se enfrentó la industria de los polímeros fue el de la síntesis selectiva del polímero isotáctico o el sindiotáctico sin que estuviera contaminado por otros productos. La solución la dieron Giulio Natta[2] y Karl Ziegler,[3] quienes demostraron que ciertos catalizadores, como el trietilaluminio $[Al(C_2H_5)_3]$ y el tricloruro de titanio ($TiCl_3$), promueven la formación de un solo isómero específico. Con los catalizadores de Natta-Ziegler, los químicos tienen la posibilidad de diseñar los polímeros específicos para un fin determinado.

El hule es tal vez el polímero orgánico mejor conocido y el único polímero hidrocarbonado verdadero que se encuentra en la naturaleza. Se forma a partir de la adición del radical del monómero de isopreno. En realidad, la polimerización puede llevar a formar poli-*cis*-isopreno o poli-*trans*-isopreno, o una mezcla de los dos, dependiendo de las condiciones de la reacción:

$$\underset{\text{isopreno}}{n\mathrm{CH_2{=}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{-}CH{=}CH_2}} \longrightarrow \underset{\text{poli-}cis\text{-isopreno}}{\left(\begin{matrix}\mathrm{CH_3} & & \mathrm{H}\\ & \mathrm{C{=}C} & \\ -\mathrm{CH_2} & & \mathrm{CH_2}-\end{matrix}\right)_n} \quad \text{y/o} \quad \underset{\text{poli-}trans\text{-isopreno}}{\left(\begin{matrix}-\mathrm{CH_2} & & \mathrm{H}\\ & \mathrm{C{=}C} & \\ \mathrm{CH_3} & & \mathrm{CH_2}-\end{matrix}\right)_n}$$

Observe que en el isómero *cis* los dos grupos CH_2 están del mismo lado del enlace C=C, en tanto que en el isómero *trans* los dos grupos están en lados opuestos. El hule natural es el poli-*cis*-isopreno, que se extrae del árbol *Hevea brasiliensis* (figura 25.4).

Una propiedad poco común del hule, y muy útil, es su elasticidad. El hule se puede estirar más de 10 veces su longitud y regresar a su tamaño original. Por lo contrario, un trozo de alambre de cobre se puede estirar sólo en un pequeño porcentaje de su longitud y recobrar su tamaño original. El hule sin estirar no tiene un patrón regular de difracción de rayos X, y por tanto es amorfo. Sin embargo, el hule estirado muestra un alto grado de cristalinidad y de ordenamiento.

[2] Giulio Natta (1903-1979). Químico italiano. Natta recibió el premio Nobel de Química en 1963 por descubrir la catálisis estereoespecífica para la síntesis de polímeros.

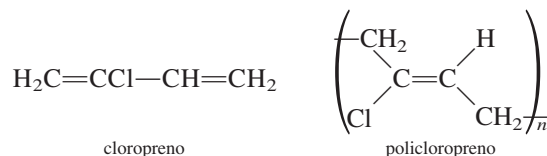
[3] Karl Ziegler (1898-1976). Químico alemán. Ziegler compartió el premio Nobel de Química en 1963 con Natta por su trabajo en la síntesis de polímeros.

Figura 25.4 Látex (suspensión acuosa de partículas de hule) recolectado de un árbol de caucho.

La propiedad elástica del hule se debe a la flexibilidad de sus moléculas de cadena larga. Sin embargo, en su estado natural el hule es una maraña de cadenas poliméricas, y si la fuerza externa que se aplica es excesiva, las cadenas individuales se deslizan entre ellas y se pierde su elasticidad. En 1839, Charles Goodyear[4] descubrió que el caucho o hule natural podía entrelazarse con azufre (usando óxido de zinc como catalizador) para evitar el deslizamiento de las cadenas (figura 25.5). Su proceso, conocido como *vulcanización*, abrió el camino para varios usos prácticos y comerciales del caucho, como los neumáticos de los automóviles y las dentaduras postizas.

Durante la Segunda Guerra Mundial, la escasez de caucho natural en Estados Unidos apresuró el inicio de un intenso programa para producir hule sintético. La mayor parte de los hules sintéticos (conocidos como *elastómeros*) se elaboran a partir de productos derivados del petróleo, como el etileno, el propileno y el butadieno. Por ejemplo, las moléculas de cloropreno se polimerizan rápidamente y forman policloropreno, que se conoce comúnmente como *neopreno*, cuyas propiedades son comparables o incluso superiores a las del hule natural:

$$H_2C{=}CCl{-}CH{=}CH_2 \qquad \left(-CH_2(Cl)C{=}C(H)CH_2- \right)_n$$

cloropreno policloropreno

Otro hule sintético importante es el estireno-butadieno (SBR), que se forma a partir de la adición del butadieno al estireno en proporción 3:1. El SBR es un **copolímero**, es decir, un *polímero que contiene dos o más monómeros distintos, como el estireno y el butadieno*. En la tabla 25.1 se muestran varios homopolímeros comunes y el copolímero de SBR producidos por reacciones de adición.

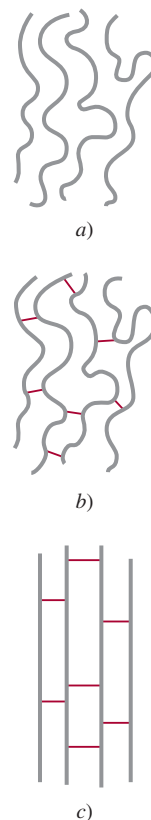



Figura 25.5 Las moléculas de hule por lo general se pliegan y enrollan. Los incisos *a*) y *b*) representan cadenas largas antes y después de la vulcanización, respectivamente; *c*) se muestra la alineación de las moléculas cuando se estiran. Sin la vulcanización estas moléculas se resbalarían unas sobre otras, y las propiedades elásticas habrían desaparecido.

[4] Charles Goodyear (1800-1860). Químico estadounidense. Goodyear fue la primera persona en darse cuenta del potencial del caucho natural. Su proceso de vulcanización convirtió al caucho en un material muy versátil y abrió un camino para el desarrollo de la industria automotriz.

TABLA 25.1 Algunos monómeros y sus polímeros sintéticos comunes

Monómero		Polímero	
Fórmula	**Nombre**	**Nombre y fórmula**	**Usos**
$H_2C{=}CH_2$	Etileno	Polietileno $-\!(CH_2-CH_2)\!-_n$	Tuberías plásticas, botellas, aislantes eléctricos, juguetes
$H_2C{=}C(H)(CH_3)$	Propeno	Polipropeno $-\!(\underset{CH_3}{CH}-CH_2-\underset{CH_3}{CH}-CH_2)\!-_n$	Plástico para envoltura, alfombras, cajas para botellas de refresco, utensilios de laboratorio, juguetes
$H_2C{=}C(H)(Cl)$	Cloruro de vinilo	Poli(cloruro de vinilo) (PVC) $-\!(CH_2-\underset{Cl}{CH})\!-_n$	Tuberías, canales de paredes exteriores, baldosas, vestidos y juguetes
$H_2C{=}C(H)(CN)$	Acrilonitrilo	Poliacrilonitrilo (PAN) $-\!(CH_2-\underset{CN}{CH})\!-_n$	Alfombras, artículos de tejido de punto
$F_2C{=}CF_2$	Tetrafluo-roetileno	Politetrafluoroetileno (Teflón) $-\!(CF_2-CF_2)\!-_n$	Recubrimientos en utensilios de cocina, aislamiento eléctrico, rodillos
$H_2C{=}C(COOCH_3)(CH_3)$	Metacrilato de metilo	Poli(metacrilato de metilo) (Plexiglas) $-\!(CH_2-\overset{COOCH_3}{\underset{CH_3}{C}})\!-_n$	Equipo óptico, muebles del hogar
$H_2C{=}C(H)(C_6H_5)$	Estireno	Poliestireno $-\!(CH_2-\underset{C_6H_5}{CH})\!-_n$	Contenedores, aislamiento térmico (recipientes para hielo, enfriadores de agua), juguetes
$H_2C{=}\overset{H}{C}-\overset{H}{C}{=}CH_2$	Butadieno	Polibutadieno $-\!(CH_2CH{=}CHCH_2)\!-_n$	Banda de rodamiento, recubrimiento de resina
Vea estructuras anteriores	Butadieno y estireno	Hule estireno-butadieno (SBR) $-\!(\underset{C_6H_5}{CH}-CH_2-CH_2-CH{=}CH-CH_2)\!-_n$	Hule sintético

Las gomas de mascar contienen hule de estireno-butadieno sintético.

$$H_2N-(CH_2)_6-NH_2 \quad + \quad HOOC-(CH_2)_4-COOH$$

Hexametilendiamina — Ácido adípico

↓ Condensación

$$H_2N-(CH_2)_6-\underset{\displaystyle H}{N}-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_4-COOH + H_2O$$

↓ Reacciones de condensación adicionales

$$-(CH_2)_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{H}{N}-(CH_2)_6-\underset{H}{N}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{H}{N}-(CH_2)_6-$$

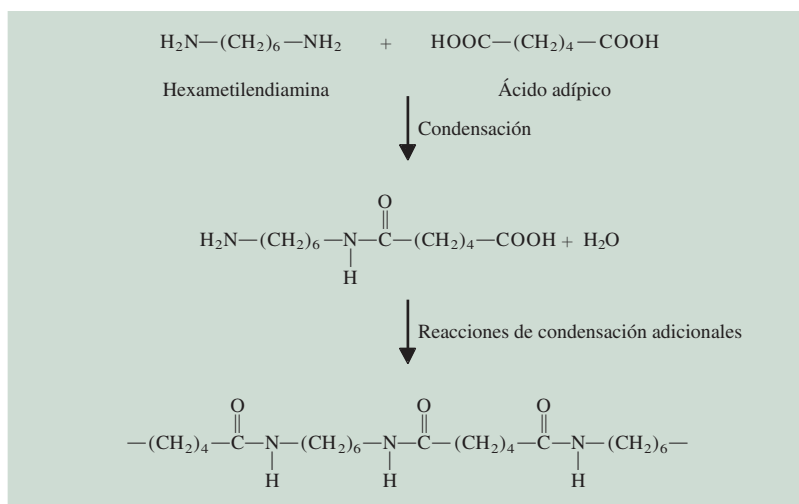



Figura 25.6 Formación del nailon a partir de la reacción de condensación entre la hexametilendiamina y el ácido adípico.

Figura 25.7 El truco de la cuerda de nailon. La adición de una disolución de cloruro de adipoílo (un derivado del ácido adípico en el cual los grupos OH se han reemplazado por grupos Cl) en ciclohexano a una disolución acuosa de hexametilendiamina provoca que el nailon se forme en la interfase entre ambas disoluciones, las cuales no se mezclan. De esta manera, se puede extraer el nailon.

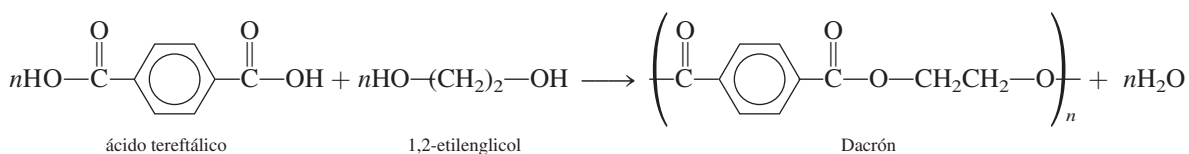
La reacción de condensación se explicó en la página 1043.

Reacciones de condensación

Uno de los procesos de condensación de polímeros mejor conocidos es la reacción entre la hexametilendiamina y el ácido adípico (figura 25.6). El producto final recibe el nombre de nylon 66 (porque la hexametilenadipamida y el ácido adípico tienen seis átomos de carbono cada uno). Wallace Carothers,[5] de la empresa Du Pont, obtuvo por primera vez este producto en 1931. La versatilidad del nailon es tan grande que su producción anual y la de otras sustancias relacionadas es actualmente de varios miles de millones de libras. En la figura 25.7 se muestra la preparación del nylon 66 en el laboratorio.

Las reacciones de condensación también se utilizan en la manufactura del Dacrón (poliéster):

$$n\text{HO}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\text{OH} + n\text{HO}-(CH_2)_2-\text{OH} \longrightarrow \left(\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2CH_2-O\right)_n + nH_2O$$

ácido tereftálico — 1,2-etilenglicol — Dacrón

Los poliésteres se utilizan en fibras, películas y botellas de plástico.

25.3 Proteínas

Las ***proteínas*** *son polímeros de aminoácidos*; tienen una función fundamental en casi todos los procesos biológicos. La mayoría de las enzimas, que son los catalizadores de las reacciones bioquímicas, son proteínas. Las proteínas también facilitan un gran número de funciones diferentes, como el transporte y almacenamiento de sustancias vitales, el movimiento coordinado, el soporte mecánico y la protección contra enfermedades. Se ha estimado que el cuerpo humano contiene alrededor de 100 000 tipos de proteínas, cada una de las cuales tiene una función fisiológica específica. Como veremos en esta sección, la composición química y la estructura de estos polímeros naturales complejos son la base de su especificidad.

[5] Wallace H. Carothers (1896-1937). Químico estadounidense. Además de su enorme éxito comercial, el trabajo de Carothers en el nailon está a la altura del de Staudinger por haber elucidado claramente la estructura macromolecular y sus propiedades. Deprimido por la muerte de su hermana y convencido de que el trabajo de su vida fue un fracaso, Carothers se suicidó a la edad de 41 años.

Los aminoácidos

Elementos en las proteínas.

Las proteínas tienen una masa molar grande, que va de 5 000 a 1×10^7 g; sin embargo, la composición porcentual en masa de los elementos que las forman es notablemente constante: carbono, 50 a 55%; hidrógeno, 7%; oxígeno, 23%; nitrógeno, 16%, y azufre, 1%.

Las unidades estructurales fundamentales de las proteínas son los *aminoácidos*. Un ***aminoácido*** es *un compuesto que contiene por lo menos un grupo amino (—NH_2) y un grupo carboxilo (—COOH):*

$$-N\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \qquad -C\begin{matrix} {}^{\displaystyle //}O \\ \backslash O-H \end{matrix}$$

grupo amino   grupo carboxilo

Todas las proteínas del cuerpo humano están formadas por 20 aminoácidos distintos. Las estructuras de estos compuestos vitales y sus abreviaturas con tres letras se presentan en la tabla 25.2

Los aminoácidos se encuentran como *iones dipolares* en una disolución a pH neutro, lo que significa que el protón del grupo carboxilo ha migrado hacia el grupo amino. Considere, por ejemplo, la glicina, el aminoácido más simple. La forma no ionizada y el ion dipolar se muestran en seguida:

$$H-\underset{H}{\overset{NH_2}{C}}-COOH \qquad H-\underset{H}{\overset{NH_3^+}{C}}-COO^-$$

forma no ionizada   ion dipolar

El primer paso en la síntesis de una molécula de proteína es una reacción de condensación entre un grupo amino de un aminoácido y un grupo carboxilo de otro. La molécula formada a partir de los dos aminoácidos se conoce como *dipéptido*, y el enlace que los une es un *enlace peptídico*:

Es interesante comparar esta reacción con la que se muestra en la figura 25.6.

$$^+H_3N-\underset{R_1}{\overset{H}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^- + {}^+H_3N-\underset{R_2}{\overset{H}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^- \rightleftharpoons {}^+H_3N-\underset{R_1}{\overset{H}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{H}{N}-\underset{R_2}{\overset{H}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^- + H_2O$$

enlace peptídico

donde R_1 y R_2 representan un átomo de H o algún otro grupo; el grupo —CO—NH— se denomina *amida*. Como el equilibrio de la reacción en la que se unen dos aminoácidos está desplazado hacia la izquierda, el proceso está acoplado a la hidrólisis de ATP (vea la página 827).

Cualquier extremo del dipéptido puede participar en una reacción de condensación con otro aminoácido para formar un *tripéptido*, un *tetrapéptido*, y así sucesivamente. El producto final, que es la molécula de proteína, es un *polipéptido*, que puede verse como un polímero de aminoácidos.

Una unidad de aminoácido de una cadena polipeptídica se conoce como *residuo*. Una cadena polipeptídica comúnmente contiene 100 o más residuos de aminoácidos. La secuencia de aminoácidos de una cadena polipeptídica se escribe, por convención, de izquierda a derecha, comenzando con el residuo amino terminal y terminando con el residuo carboxilo terminal. Considere un dipéptido formado por glicina y alanina. En la figura 25.8 se aprecia que la alanilglicina y la glicilalanina son moléculas distintas. Con 20 diferentes aminoácidos disponibles, es posible generar 20^2, o 400 dipéptidos distintos. ¡Aun para una proteína muy pequeña, como la insulina, que contiene sólo 50 residuos de aminoácidos, el número de estructuras químicas

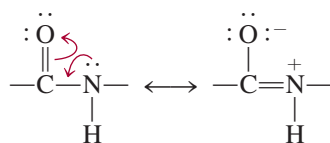
Figura 25.8 Formación de dos dipéptidos a partir de dos diferentes aminoácidos. La alanilglicina es diferente de la glicilalanina en que en la alanilglicina los grupos amino y metilo están unidos con el mismo átomo de carbono.

Figura 25.9 Grupo amida plano en las proteínas. La rotación en relación con el enlace peptídico en el grupo amida está impedida por su carácter de enlace doble. Los átomos negros representan al carbono; los azules al nitrógeno; los rojos al oxígeno; los verdes al grupo R y los grises al hidrógeno.

distintas posibles es del orden de 20^{50} o 10^{65}! Éste es un número increíblemente grande si se considera que el número total de átomos de nuestra galaxia es de aproximadamente 10^{68}. Con tantas posibilidades para la síntesis de proteínas, es asombroso que generación tras generación de células puedan producir proteínas idénticas para llevar a cabo funciones fisiológicas específicas.

Estructura de las proteínas

El tipo y el número de aminoácidos en una proteína dada, junto con la secuencia u orden en el que éstos se alinean, determinan la estructura de la proteína. En el decenio de 1930, Linus Pauling y sus colaboradores investigaron de manera sistemática la estructura de las proteínas. En primer lugar, estudiaron la geometría del grupo básico que se repite, es decir, el grupo amida, que se representa mediante las siguientes estructuras de resonancia:

$$-\overset{\overset{\displaystyle :\ddot{O}}{\|}}{C}-\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{\ddot{N}}- \longleftrightarrow -\overset{\overset{\displaystyle :\ddot{O}:^-}{|}}{C}=\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{\overset{+}{N}}-$$

Dado que es más difícil (es decir, se necesitaría más energía) hacer rotar un enlace doble que uno sencillo, los cuatro átomos del grupo amida quedan contenidos en el mismo plano (figura 25.9). En la figura 25.10 se ilustra el grupo amida que se repite en una cadena de polipéptido.

Tomando como base los modelos y los datos de difracción de rayos X, Pauling dedujo que para las moléculas de proteína existen dos estructuras comunes, la llamada *hélice* α y la

Figura 25.11 Estructura α helicoidal de una cadena de polipéptidos. La estructura se mantiene en posición mediante enlaces de hidrógeno intramoleculares, mostrados como líneas punteadas. Para las claves del color, vea la figura 25.9.

Figura 25.10 Cadena de polipéptidos. Observe las unidades repetidas del grupo amida. El símbolo R representa parte de la estructura característica de los aminoácidos individuales. Para la glicina, R es simplemente un átomo de H.

TABLA 25.2 Los 20 aminoácidos esenciales para los organismos vivos*

Nombre	Abreviatura	Estructura
Alanina	Ala	$H_3C{-}CH(NH_3^+){-}COO^-$
Arginina	Arg	$H_2N{-}C({=}NH){-}NH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(NH_3^+){-}COO^-$
Asparagina	Asn	$H_2N{-}C({=}O){-}CH_2{-}CH(NH_3^+){-}COO^-$
Ácido aspártico	Asp	$HOOC{-}CH_2{-}CH(NH_3^+){-}COO^-$
Cisteína	Cys	$HS{-}CH_2{-}CH(NH_3^+){-}COO^-$
Ácido glutámico	Glu	$HOOC{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(NH_3^+){-}COO^-$
Glutamina	Gln	$H_2N{-}C({=}O){-}CH_2{-}CH_2{-}CH(NH_3^+){-}COO^-$
Glicina	Gly	$H{-}CH(NH_3^+){-}COO^-$
Histidina	His	$HC{=}C(CH_2{-}CH(NH_3^+){-}COO^-){-}NH{-}CH{=}N$ (anillo: HC=C–NH–C(H)=N–)
Isoleucina	Ile	$H_3C{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}CH(NH_3^+){-}COO^-$

(*continúa*)

* La porción sombreada es el grupo R del aminoácido.

TABLA 25.2 Los 20 aminoácidos esenciales para los organismos vivos (*continuación*)

Nombre	Abreviatura	Estructura
Leucina	Leu	$(H_3C)_2CH-CH_2-CH(NH_3^+)-COO$
Lisina	Lys	$H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH(NH_3^+)-COO^-$
Metionina	Met	$H_3C-S-CH_2-CH_2-CH(NH_3^+)-COO^-$
Fenilalanina	Phe	$C_6H_5-CH_2-CH(NH_3^+)-COO^-$
Prolina	Pro	$\overset{+}{H_2N}-CH-CO$ (anillo: $H_2N-H_2C-CH_2-CH_2-CH$)
Serina	Ser	$HO-CH_2-CH(NH_3^+)-COO^-$
Treonina	Thr	$H_3C-CH(OH)-CH(NH_3^+)-COO^-$
Triptófano	Trp	indolil $(C=CH-NH)-CH_2-CH(NH_3^+)-COO^-$
Tirosina	Tyr	$HO-C_6H_4-CH_2-CH(NH_3^+)-COO^-$
Valina	Val	$(H_3C)_2CH-CH(NH_3^+)-COO^-$

Figura 25.12 Enlaces de hidrógeno *a*) en una estructura paralela de lámina β plegada, en la cual todas las cadenas de polipétidos están orientadas en la misma dirección, y *b*) en una lámina β plegada antiparalela, en la cual las cadenas de polipéptidos adyacentes se extienden en direcciones opuestas. Para la clave del color, vea la figura 25.9.

lámina plegada β. En la figura 25.11 se observa la estructura α helicoidal de una cadena de polipéptido. La hélice se estabiliza gracias a enlaces de hidrógeno *intramoleculares* entre los grupos NH y CO de la cadena principal, dando origen a una estructura global con forma de barra. El grupo CO de cada aminoácido está unido por un enlace de hidrógeno al grupo NH del aminoácido que está situado a cuatro residuos en la secuencia. En esta forma, todos los grupos CO y NH de la cadena principal toman parte en los enlaces por puente de hidrógeno. Los estudios de rayos X muestran que la estructura de varias proteínas, entre las que se cuentan la mioglobina y la hemoglobina, es en una gran extensión α helicoidal.

La estructura β plegada es marcadamente distinta a la de la hélice α, ya que es como una lámina, más que una barra. La cadena polipeptídica está casi extendida, y cada cadena forma muchos enlaces por puente de hidrógeno *intermoleculares* con cadenas vecinas. La figura 25.12 muestra los dos tipos diferentes de estructuras β plegadas, denominadas *paralelas* y *antiparalelas*. Las moléculas de la seda poseen estructura β. Como sus cadenas polipeptídicas ya están extendidas, la seda carece de elasticidad y extensibilidad, pero es bastante fuerte por la gran cantidad de enlaces por puente de hidrógeno intermoleculares.

La estructura de las proteínas suele dividirse en cuatro niveles de organización. La *estructura primaria* se refiere a la secuencia única de aminoácidos de la cadena polipeptídica. En la *estructura secundaria* se toman en cuenta aquellas partes de la cadena polipeptídica que se estabilizan por un patrón regular de enlaces de hidrógeno entre los grupos CO y NH del esqueleto, por ejemplo, la hélice α. El término *estructura terciaria* se aplica a la estructura

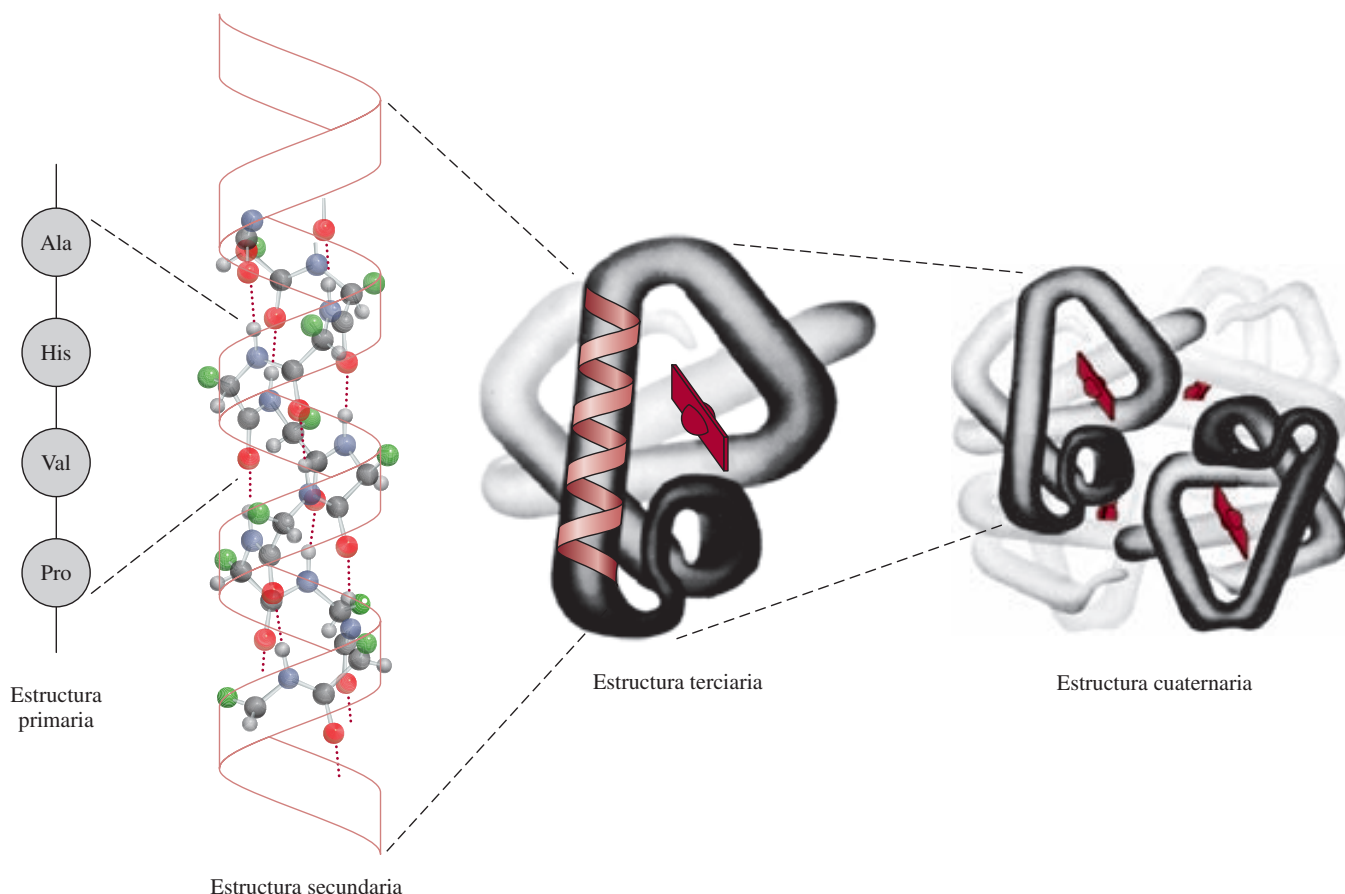



Figura 25.13 Estructuras primaria, secundaria, terciaria y cuaternaria de la molécula de hemoglobina.

tridimensional estabilizada por fuerzas de dispersión, enlaces de hidrógeno y otras fuerzas intermoleculares. La estructura terciaria difiere de la secundaria en que los aminoácidos que toman parte en estas interacciones pueden estar alejados en la cadena polipeptídica. Una molécula de proteína puede estar formada por más de una cadena polipeptídica. Así, además de las interacciones *dentro* de una cadena que dan origen a las estructuras secundaria y terciaria, también se deben considerar las interacciones *entre* las cadenas. A todo el conjunto de las cadenas de polipéptido se le denomina *estructura cuaternaria.* Por ejemplo, la molécula de hemoglobina está formada de cuatro cadenas polipeptídicas separadas, o *subunidades*, que se mantienen unidas por fuerzas de Van der Waals y fuerzas iónicas (figura 25.13).

El trabajo de Pauling fue un gran triunfo en la química de proteínas. Por primera vez mostró cómo predecir de manera sencilla la estructura de una proteína a partir del conocimiento de la geometría de sus unidades fundamentales constitutivas: los aminoácidos. Sin embargo, las estructuras de muchas proteínas no corresponden a la estructura α helicoidal o a la estructura de lámina β. Los químicos ahora saben que las estructuras tridimensionales de estos biopolímeros se estabilizan por varios tipos de fuerzas intermoleculares, además de los enlaces de hidrógeno (figura 25.14). El delicado balance entre las distintas interacciones se puede apreciar con el siguiente ejemplo. Cuando el ácido glutámico, uno de los residuos de aminoácidos que se encuentran en dos de las cuatro cadenas polipeptídicas de la hemoglobina, es reemplazado por la valina, otro aminoácido, las moléculas de proteína se agregan formando

Las fuerzas intermoleculares desempeñan un papel importante en las estructuras secundarias, terciarias y cuaternarias de proteínas.

QUÍMICA *en acción*

Anemia falciforme: una enfermedad molecular

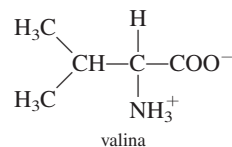
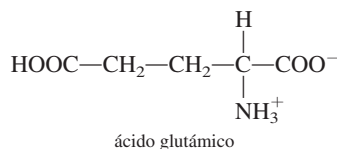
La anemia falciforme es una enfermedad hereditaria en la cual los glóbulos rojos toman formas anormales que restringen el flujo de sangre a órganos vitales del cuerpo humano, provocando inflamación, dolores intensos y en muchos casos tiempo de vida acortado. Por lo general no hay cura para este mal, pero se sabe que sus dolorosos síntomas son causados por un defecto en la hemoglobina, la proteína transportadora de oxígeno en los glóbulos rojos.

La molécula de hemoglobina es una proteína grande con una masa molar de aproximadamente 65 000 g. La hemoglobina humana normal (HbA) está compuesta por dos cadenas α, cada una con 141 aminoácidos, y dos cadenas β cada una compuesta por 146 aminoácidos. Estas cuatro cadenas polipeptídicas, o subunidades, están unidas por fuerzas iónicas y de van der Waals.

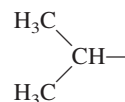
Existen muchas moléculas de hemoglobina mutantes, es decir, moléculas con una secuencia de aminoácidos que difiere un poco de la secuencia en la HbA. La mayoría de las hemoglobinas mutantes no son dañinas, pero la hemoglobina falciforme (HbF) y otras son conocidas por causar graves enfermedades. La HbF difiere de la HbA tan sólo en un pequeño detalle. Una molécula de valina reemplaza a una molécula de ácido glutámico en cada una de las dos cadenas β:

$$\mathrm{HOOC{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle NH_3^+}{\overset{\displaystyle H}{C}}{-}COO^-}$$

ácido glutámico

$$\mathrm{(H_3C)_2CH{-}\underset{\displaystyle NH_3^+}{\overset{\displaystyle H}{C}}{-}COO^-}$$

valina

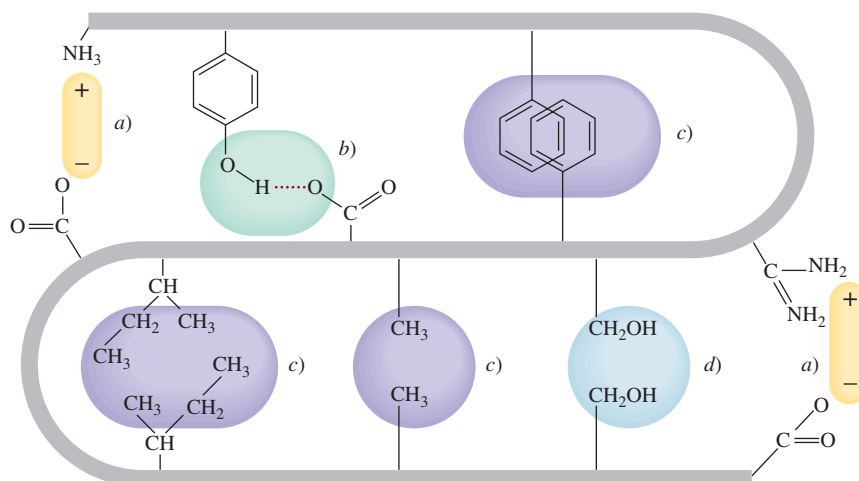
A pesar de esta pequeña diferencia (dos aminoácidos de 292), los efectos en la estabilidad de la HbF en disolución son muy profundos. Los grupos valina están ubicados en la parte inferior y externa de la molécula para formar una "llave" protuberante en cada una de las cadenas β. La porción no polar de la valina

$$\mathrm{(H_3C)_2CH{-}}$$

puede atraer otro grupo no polar en la cadena α de una molécula de HbF adyacente a través de fuerzas de dispersión. Los bioquímicos a menudo se refieren a esta clase de atracción entre grupos no polares como interacción *hidrofóbica* (vea el capítulo 12). Gradualmente, se agregarán suficientes moléculas de HbF para formar un "superpolímero".

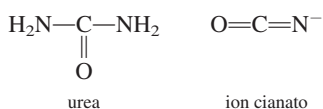
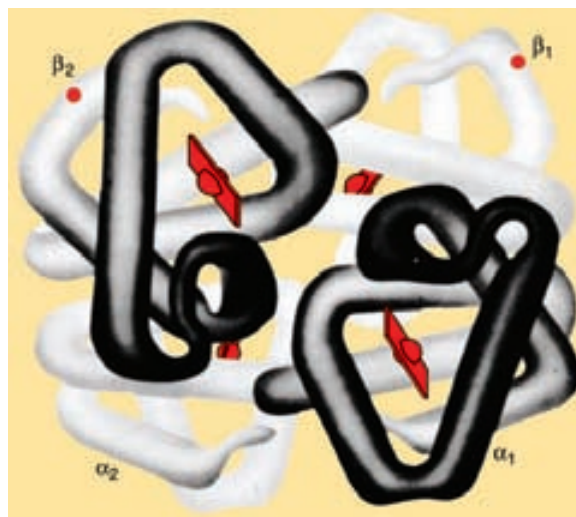
Una regla general acerca de la solubilidad de una sustancia es que cuanto más grandes sean sus moléculas, menor será su solubilidad debido a que el proceso de solvatación se vuelve desfavorable con un incremento en el área de superficie mo-

polímeros insolubles, lo que origina la enfermedad conocida como anemia falciforme (vea la sección de "Química en acción").

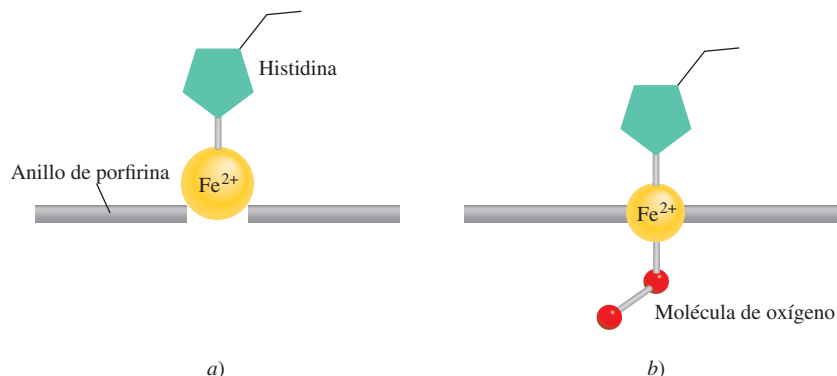
Independientemente de las fuerzas que mantienen la estabilidad de su estructura, la mayor parte de las proteínas tiene cierta flexibilidad. Por ejemplo, las enzimas tienen la sufi-

Figura 25.14 Fuerzas intermoleculares en una molécula de proteína: *a*) fuerzas iónicas, *b*) enlace de hidrógeno, *c*) fuerzas de dispersión, y *d*) fuerzas dipolo-dipolo.

lecular. Por esta razón, las proteínas en general no son muy solubles en agua. Por tanto, las moléculas agregadas de HbF finalmente se precipitarán fuera de la disolución. Esto ocasiona que los glóbulos rojos normales en forma de disco tomen una forma combada o de hoz (vea la figura en la página 292). Estas células deformes obstruyen los estrechos capilares, y por ende restringen el flujo sanguíneo a los órganos del cuerpo. Este flujo sanguíneo reducido es lo que da origen a los síntomas de la anemia falciforme. Linus Pauling, quien hizo las primeras investigaciones químicas importantes acerca de la naturaleza de esta afección, estableció que la anemia de células falciformes es una enfermedad molecular debido a que la acción destructiva ocurre a ese nivel y, efectivamente, la enfermedad se debe a un defecto molecular.

Algunas sustancias, como la urea y el ion cianato,

$$\underset{\text{urea}}{H_2N{-}\overset{}{\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}}{-}NH_2} \qquad \underset{\text{ion cianato}}{O{=}C{=}N^-}$$

pueden romper la interacción hidrofóbica entre las moléculas de HbF y se han aplicado con éxito para revertir la “distorsión” de los glóbulos rojos. Este método puede aliviar el dolor y sufrimiento de los pacientes de este tipo de anemia, pero no impide que el cuerpo elabore más HbF. Para curar esta anemia, los investigadores deben encontrar una forma de alterar la maquinaria genética que dirige la producción de HbF.

Estructura global de la hemoglobina. Cada molécula de hemoglobina contiene dos cadenas α y dos β. Cada una de las cuatro cadenas es similar en estructura a la molécula de mioglobina, y cada una también contiene un grupo hemo para la unión del oxígeno. En la hemoglobina de las células falciformes, las regiones defectuosas (los grupos valina) están ubicadas cerca de los extremos de las cadenas β, como lo indican los puntos.

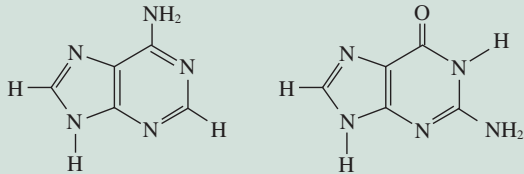
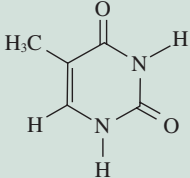
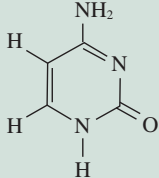
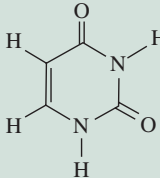
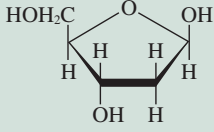
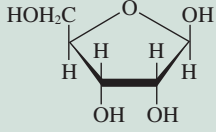
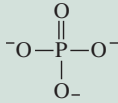
ciente flexibilidad para cambiar su geometría e interactuar con sustratos de forma y tamaño muy variable. La unión de la hemoglobina con el oxígeno es otro ejemplo interesante de la flexibilidad de las proteínas. El grupo hemo de cada una de las cuatro cadenas polipeptídicas de la hemoglobina puede unirse a una molécula de oxígeno (vea la sección 22.7). En la desoxihemoglobina, la afinidad de cada grupo hemo por el oxígeno es prácticamente igual. Sin embargo, en cuanto uno de los grupos hemo se oxigena, la afinidad de los otros tres hemo por el oxígeno aumenta de manera considerable. Este fenómeno de *cooperatividad* hace a la molécula de hemoglobina muy eficiente para captar oxígeno en los pulmones. De igual forma, una vez que la molécula de hemoglobina oxigenada por completo libera una molécula de oxígeno (a la mioglobina de los tejidos), las otras tres moléculas de oxígeno se disocian con mayor facilidad. La naturaleza cooperativa de la unión es tal que la información de la presencia (o ausencia) de moléculas de oxígeno se transmite de una subunidad a otra a lo largo de las cadenas polipeptídicas, lo cual es posible gracias a la flexibilidad de la estructura tridimensional (figura 25.15). Se cree que el ion Fe^{2+} tiene un radio muy grande para caber en el anillo de porfirina de la desoxihemoglobina. Sin embargo, cuando el O_2 se une al ion Fe^{2+}, éste se encoge para poder caber en el plano del anillo. Cuando el ion se desliza en el anillo de porfirina, arrastra consigo el residuo de histidina y se establece una serie de cambios estructurales de una subunidad a otra. Aunque no se conocen con detalle los cambios que ocurren, los bioquímicos suponen que ésta es la forma en que la unión de una molécula de oxígeno a un grupo hemo afecta a otro grupo hemo. Así, los cambios estructurales tienen una influencia determinante en la afinidad de los grupos hemo restantes por las moléculas de oxígeno.

Figura 25.15 Cambios estructurales que ocurren cuando el grupo hemo en la hemoglobina se une a una molécula de oxígeno. *a*) El grupo hemo en la desoxihemoglobina. *b*) Oxihemoglobina.

Al cocinar un huevo duro se desnaturalizan las proteínas de su clara.

Cuando las proteínas se calientan más allá de la temperatura corporal, se someten a condiciones ácidas o básicas extremas o se tratan con reactivos especiales denominados *desnaturalizantes*, pierden parte o toda su estructura secundaria y terciaria. Bajo estas condiciones, *las proteínas pierden su actividad biológica normal* y se dice que son ***proteínas desnaturalizadas***. En la figura 25.16 se muestra la variación de la rapidez de una reacción típica catalizada por una enzima en función de la temperatura. Al principio, la rapidez aumenta con el incremento de temperatura, como se esperaría. Sin embargo, más allá de la temperatura óptima, la enzima se empieza a desnaturalizar y la rapidez de reacción decae rápidamente. Si la proteína se desnaturaliza en condiciones leves, puede recuperar su estructura original al remover el agente desnaturalizante o al restablecer la temperatura normal. A este proceso se le denomina *desnaturalización reversible*.

25.4 Ácidos nucleicos

Los ***ácidos nucleicos*** son *polímeros de masa molar elevada cuya función es esencial en la síntesis de proteínas*. El ***ácido desoxirribonucleico (ADN)*** y el ***ácido ribonucleico (ARN)*** *son los dos tipos de ácido nucleico*. Las moléculas de ADN se encuentran entre las moléculas más grandes que se conocen; su masa molar puede ser de hasta diez mil millones de gramos. Por otra parte, las moléculas de ARN varían mucho en tamaño, y algunas tienen una masa molar de aproximadamente 25 000 g. Comparados con las proteínas que están formadas por 20 distintos aminoácidos, los ácidos nucleicos tienen una composición bastante simple. Una molécula de ADN o ARN contiene tan sólo cuatro tipos de unidades fundamentales: purinas, pirimidinas, azúcares de furanosa y grupos fosfato (figura 25.17). Cada purina o pirimidina es una *base*.

En el decenio de 1940, Erwin Chargaff[6] estudió las moléculas de ADN obtenido de distintas fuentes y observó algunas regularidades. Estos hallazgos, que ahora se conocen como *reglas de Chargaff*, describen estos patrones:

1. La cantidad de adenina (una purina) es igual a la de la timina (una pirimidina), es decir, A = T, o A/T = 1.
2. La cantidad de citosina (una pirimidina) es igual a la de guanina (una purina), es decir, C = G, o C/G = 1.
3. El número total de bases de purina es igual al de las bases de pirimidina, es decir, A + G = C + T.

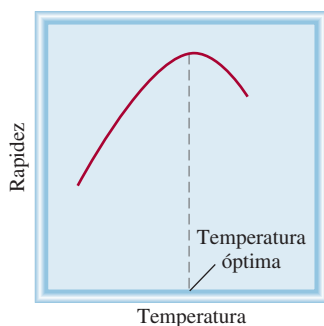



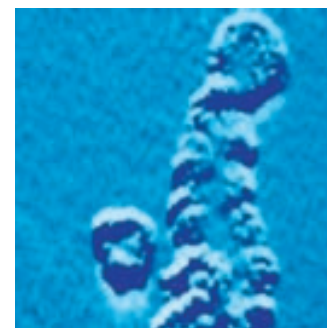
Figura 25.16 Variación de la rapidez de una reacción catalizada por enzimas en función de la temperatura. Por encima de la temperatura óptima a la cual una enzima es más efectiva, su actividad desciende como consecuencia de la desnaturalización.

[6] Erwin Chargaff (1905-2002). Bioquímico estadounidense de origen austriaco. Chargaff fue el primero en mostrar que las distintas especies biológicas contienen diferentes moléculas de ADN.

	Se encuentran sólo en el ADN	Se encuentran en el ADN y en el ARN	Se encuentran sólo en el ARN
Purinas		Adenina, Guanina	
Pirimidinas	Timina	Citosina	Uracilo
Azúcares	Desoxirribosa		Ribosa
Fosfato		Fosfato	

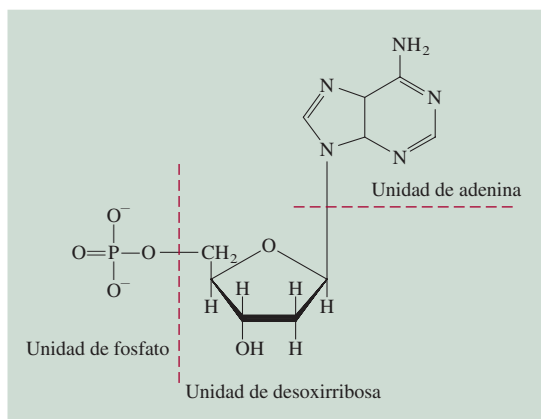
Figura 25.17 Componentes de los ácidos nucleicos ADN y ARN.

Con el análisis químico y la información obtenida de los patrones de difracción de rayos X, James Watson[7] y Francis Crick[8] propusieron la estructura doble helicoidal de la molécula de ADN en 1953. Watson y Crick determinaron que la molécula de ADN tiene dos hebras helicoidales trenzadas. Cada hebra está formada por *nucleótidos*, que *constan de una base, una desoxirribosa y un grupo fosfato unidos entre sí* (figura 25.18).

La característica fundamental de la estructura doble helicoidal del ADN es la formación de enlaces de hidrógeno entre las bases de las dos hebras de cada molécula. Aunque se pueden formar enlaces de hidrógeno entre dos bases cualesquiera, denominadas *pares de bases*, Watson y Crick dedujeron que el acoplamiento más favorable debía darse entre la adenina y la timina y entre la citosina y la guanina (figura 25.19). Este esquema es congruente con las reglas de Chargaff, porque cada base de purina está enlazada por puentes de hidrógeno con

Micrografía electrónica de la molécula de ADN. La estructura doble helicoidal es evidente. Si las moléculas de ADN de todas las células en un ser humano se extendieran y unieran extremo a extremo, la longitud sería de aproximadamente ¡100 veces la distancia de la Tierra al Sol!

[7] James Dewey Watson (1928-). Biólogo estadounidense. Watson compartió en 1962 el premio Nobel en Fisiología o Medicina con Crick y Maurice Willkins por su trabajo en la estructura del ADN, la cual es considerada por muchos como el desarrollo más trascendente en biología en el siglo XX.

[8] Francis Harry Compton Crick (1916-2004). Biólogo inglés. Crick comenzó como físico pero se interesó en la biología después de haber leído el libro *"What Is Life?"* de Erwin Schrödinger (vea el capítulo 7). Además de elucidar la estructura del ADN, que lo hizo merecedor del premio Nobel en fisiología o medicina en 1962, Crick realizó importantes contribuciones a la biología molecular.

Figura 25.18 Estructura de un nucleótido, una de las unidades que se repiten en el ADN.

una base de pirimidina, y viceversa (A + G = C + T). Otras fuerzas de atracción, como las interacciones dipolo-dipolo y las fuerzas de Van der Waals entre los pares de bases, también ayudan a estabilizar la doble hélice.

La estructura del ARN difiere de la del ADN en varios aspectos. En primer lugar, las cuatro bases que se encuentran en las moléculas de ARN son adenina, citosina, guanina y uracilo, como se ilustra en la figura 25.17. En segundo lugar, el azúcar del ARN es ribosa en lugar de 2-desoxirribosa del ADN. En tercer lugar, el análisis químico muestra que la composición del ARN no sigue las reglas de Chargaff, es decir, la proporción de purina a pirimidina no es igual

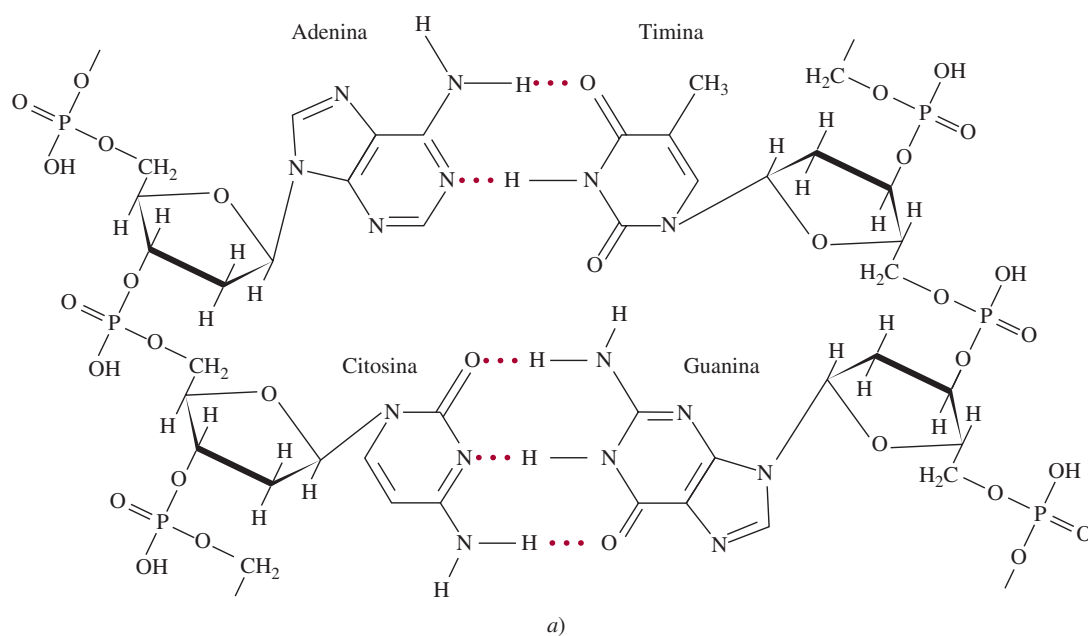



Figura 25.19 *a*) Formación de pares de bases por la adenina y timina y por la citosina y la guanina. *b*) La hebra trenzada doble helicoidal de una molécula de ADN unida por enlaces de hidrógeno (y otras fuerzas intermoleculares) entre los pares de bases A-T y C-G.

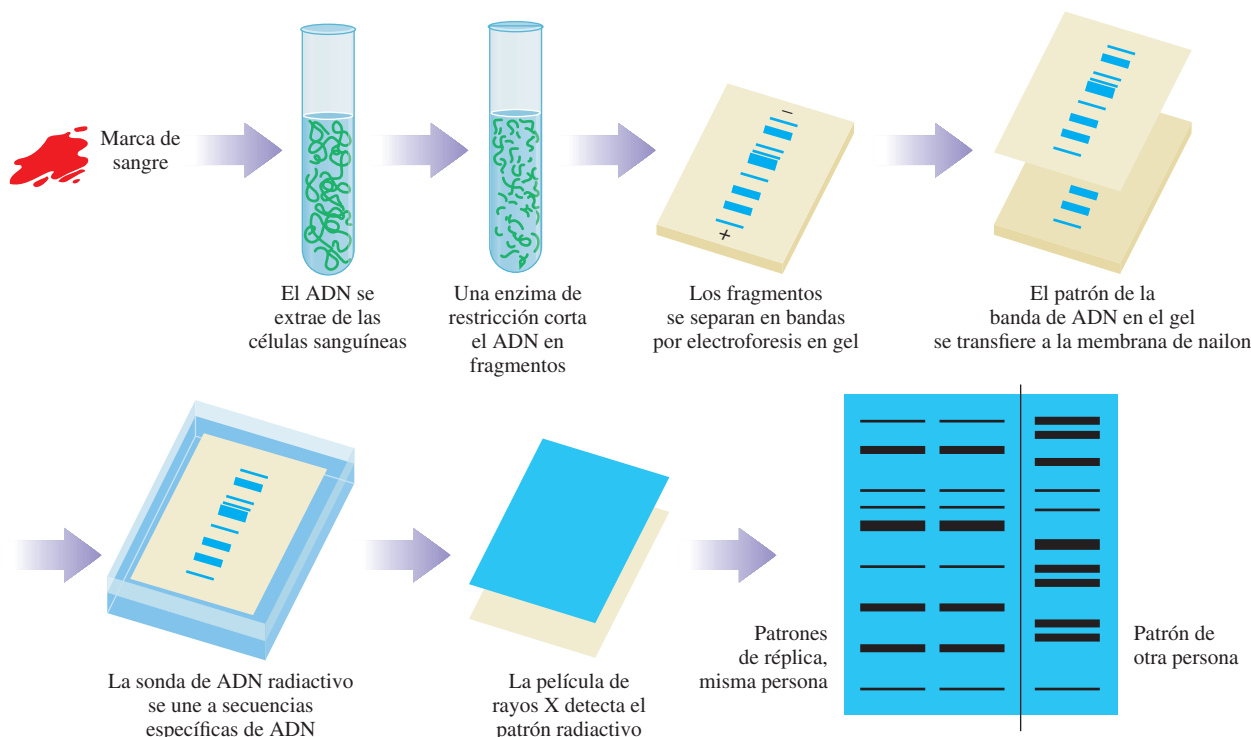
QUÍMICA *en acción*

Huella digital del ADN

La conformación genética humana, o *genoma*, consta de unos 3 000 millones de nucleótidos. Estos 3 000 millones de unidades componen los 23 pares de cromosomas, los cuales son las hebras trenzadas continuas de ADN cuya longitud varía de 50 millones a 500 millones de nucleótidos. Estas unidades constituyen las instrucciones para la síntesis de proteínas, que vienen codificadas en este ADN y almacenadas en unidades denominadas *genes*. Cada uno de los casi 100 000 genes es responsable de la síntesis de determinada proteína. Además de las instrucciones para la síntesis de proteínas, cada gen contiene una secuencia de bases, repetida varias veces, que no tiene una función conocida. Lo interesante de estas secuencias, llamadas *minisatélites*, es que aparecen muchas veces en diferentes lugares, no sólo en un gen en especial. Además, cada persona tiene un número único de repeticiones. Sólo los gemelos idénticos tienen el mismo número de secuencias minisatélites.

En 1985, el químico inglés Alec Jeffreys sugirió que las secuencias minisatélites proporcionan un medio de identificación, muy parecido al de las huellas digitales. Desde entonces, la *huella digital de ADN* ha ganado importancia entre las dependencias jurídicas como forma de identificar a criminales sospechosos.

Para hacer una huella dactilar de ADN, un químico necesita una muestra de cualquier tejido, como sangre o semen; incluso el cabello y la saliva contienen ADN. Éste se extrae del núcleo de la célula y se corta en fragmentos mediante la adición de enzimas de restricción. Estos fragmentos, que están cargados negativamente, se separan por un campo eléctrico en gel. Los fragmentos más pequeños migran más rápido que los mayores, de manera que pueden separarse en bandas. Las bandas de fragmentos de ADN se transfieren del gel a una membrana plástica y en esta forma se fija su posición. Después se agrega una sonda de ADN, es decir, un fragmento (de una hebra) de ADN que se ha marcado con un compuesto radiactivo. La sonda se une a los fragmentos que tienen una secuencia complementaria de ADN. La membrana plástica se cubre con una película sensible a los rayos X, y al exponer la película aparecen bandas en las posiciones que corresponden a los fragmentos que reconocen a la sonda. Para obtener un perfil que sea único para un individuo, es preciso emplear cuatro sondas distintas. Se ha calculado que la probabilidad de encontrar patrones idénticos en el ADN de dos personas elegidas al azar es del orden de 1 en 10 000 millones.

En 1987 se registró el primer caso en Estados Unidos en el que se logró consignar por homicidio a una persona con ayuda de las huellas dactilares de ADN. Actualmente, las huellas digitales de ADN se han convertido en una herramienta jurídica indispensable.

Procedimiento para obtener la huella digital del ADN. La película muestra la huella de ADN, la cual se compara con los patrones de sujetos conocidos.

En el decenio de 1980 los químicos descubrieron que ciertos ARN pueden funcionar como enzimas.

a 1 como en el caso del ADN. Ésta y otras diferencias descartan una estructura de doble hélice, y de hecho la molécula de ARN existe como un polinucleótido de una sola hebra. Existen realmente tres tipos de moléculas de ARN: ARN mensajero (*m*ARN), ARN ribosómal (*r*ARN) y ARN de transferencia (*t*ARN). Estos ARN tienen nucleótidos semejantes pero difieren entre sí en su masa molar, estructura global y funciones biológicas.

Las moléculas de ADN y ARN dirigen la síntesis de proteínas en la célula, un tema que está fuera del propósito de este libro. Este proceso se puede revisar en los textos de introducción a la bioquímica y a la biología molecular.

En la sección de "Química en acción" de la página 1079 se describe una técnica desarrollada recientemente para investigar los homicidios, y que se basa en nuestro conocimiento de la secuencia del ADN.

Resumen de conceptos

1. Los polímeros son moléculas grandes formadas de pequeñas unidades que se repiten denominadas monómeros.
2. Las proteínas, los ácidos nucleicos, la celulosa y el hule son polímeros naturales. El nailon, el Dacrón y la Lucita son ejemplos de polímeros sintéticos.
3. Los polímeros orgánicos se pueden sintetizar a través de reacciones de adición o reacciones de condensación.
4. Los estereoisómeros de un polímero formado de monómeros asimétricos tienen propiedades distintas, dependiendo de cómo se unan las unidades iniciales.
5. Los hules sintéticos incluyen al policloropreno y al hule de estireno-butadieno, el cual es un copolímero de estireno y butadieno.
6. La estructura de las proteínas determina su función y propiedades. Los enlaces de hidrógeno y otras fuerzas intermoleculares determinan, en mayor grado, la estructura de las proteínas.
7. La estructura primaria de una proteína es su secuencia de aminoácidos. La estructura secundaria es la forma definida por los enlaces de hidrógeno que unen a los grupos CO y NH del esqueleto de aminoácidos. Las estructuras terciaria y cuaternaria son los arreglos plegados tridimensionales de las proteínas que se estabilizan por enlaces de hidrógeno y otras fuerzas intermoleculares.
8. Los ácidos nucleicos, el ADN y el ARN son polímeros de masa molar elevada que contienen las instrucciones genéticas para la síntesis de proteínas en las células. Los nucleótidos son las unidades fundamentales de ADN y ARN. Cada uno de los nucleótidos de ADN contiene una base de purina o de pirimidina, una molécula de desoxirribosa y un grupo fosfato. Los nucleótidos de ARN son semejantes, pero contienen distintas bases y ribosa en vez de desoxirribosa.

Términos básicos

Ácido desoxirribonucleico (ADN), p. 1076
Ácido nucleico, p. 1076
Ácido ribonucleico (ARN), p. 1076
Aminoácido, p. 1068
Copolímero, p. 1065
Homopolímero, p. 1063
Monómero, p. 1062
Nucleótido, p. 1077
Polímero, p. 1062
Proteína, p. 1067
Proteína desnaturalizada, p. 1076

Preguntas y problemas

Polímeros orgánicos sintéticos

Preguntas de repaso

25.1 Defina los términos siguientes: monómero, polímero, homopolímero, copolímero.

25.2 Mencione 10 objetos que contengan polímeros orgánicos sintéticos.

25.3 Calcule la masa molar de cierta muestra de polietileno, $\text{+}CH_2\text{—}CH_2\text{+}_n$, donde $n = 4\,600$.

25.4 Describa los dos mecanismos principales para la síntesis de polímeros orgánicos.

25.5 ¿Qué son los catalizadores de Natta-Ziegler? ¿Cuál es su función en la síntesis de polímeros?

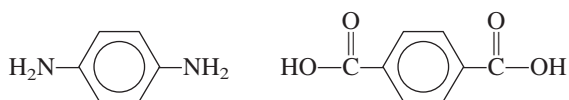
25.6 En el capítulo 12 se estudiaron algunas de las propiedades coligativas de las disoluciones. ¿Cuál de estas propiedades es adecuada para determinar la masa molar de un polímero? ¿Por qué?

Problemas

25.7 El teflón se forma a partir de una reacción de adición de radical en la que participa el monómero tetrafluoretileno. Proponga un mecanismo para esta reacción.

25.8 El cloruro de vinilo, $H_2C{=}CHCl$, experimenta copolimerización con el 1,1-dicloroetileno, $H_2C{=}CCl_2$, y se forma un polímero conocido comercialmente como Sarán. Dibuje la estructura del polímero indicando las unidades que se repiten del monómero.

25.9 El Kevlar es un copolímero utilizado en los chalecos a prueba de balas. Se forma a partir de la reacción de condensación entre los siguientes dos monómeros:

$$H_2N{-}C_6H_4{-}NH_2 \qquad HO{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}C_6H_4{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OH$$

Dibuje una parte de la cadena del polímero que muestre varias de las unidades del monómero. Escriba la ecuación global de la reacción de condensación.

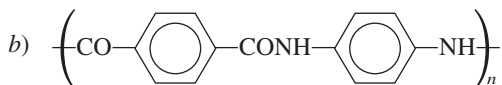
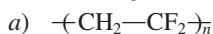
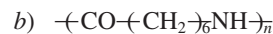
25.10 Describa la formación del poliestireno.

25.11 Deduzca los posibles monómeros de los polímeros que tienen las siguientes unidades que se repiten:

a) $\text{+}CH_2{-}CF_2\text{+}_n$

b) $\left(CO{-}C_6H_4{-}CONH{-}C_6H_4{-}NH\right)_n$

25.12 Deduzca los posibles monómeros de los polímeros que tienen las siguientes unidades que se repiten:

a) $\text{+}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2\text{+}_n$

b) $\text{+}CO\text{+}CH_2\text{+}_6NH\text{+}_n$

Proteínas

Preguntas de repaso

25.13 Analice las características del grupo amida y su importancia en la estructura de proteínas.

25.14 ¿Qué es la estructura α–helicoidal de las proteínas?

25.15 Describa la estructura de lámina β plegada presente en algunas proteínas.

25.16 Describa las principales funciones de las proteínas en los sistemas vivos.

25.17 Explique brevemente el fenómeno de cooperatividad que exhibe la molécula de hemoglobina en la unión del oxígeno.

25.18 ¿Por qué se le llama enfermedad molecular a la anemia falciforme?

Problemas

25.19 Dibuje las estructuras de los dipéptidos que se pueden formar a partir de la reacción entre los aminoácidos glicina y alanina.

25.20 Dibuje las estructuras de los dipéptidos que se pueden formar a partir de la reacción entre los aminoácidos glicina y lisina.

25.21 El aminoácido glicina se puede condensar para formar un polímero llamado poliglicina. Dibuje la unidad del monómero que se repite.

25.22 Los siguientes datos corresponden a la rapidez de formación del producto de una reacción catalizada por una enzima.

Temperatura (°C)	Rapidez de formación de productos (*M/s*)
10	0.0025
20	0.0048
30	0.0090
35	0.0086
45	0.0012

Explique la dependencia de la rapidez respecto de la temperatura (no es necesario hacer cálculos).

Ácidos nucleicos

Preguntas de repaso

25.23 Describa la estructura de un nucleótido.

25.24 ¿Cuál es la diferencia entre la ribosa y la desoxirribosa?

25.25 ¿Cuáles son las reglas de Chargaff?

25.26 Describa la función de los enlaces de hidrógeno en la estabilización de la estructura doble helicoidal del ADN.

Problemas adicionales

25.27 Discuta la importancia de los enlaces de hidrógeno en los sistemas biológicos. Utilice las proteínas y los ácidos nucleicos como ejemplos.

25.28 La estructura de las proteínas es muy variada, en tanto que la de los ácidos nucleicos es más bien uniforme. ¿Cómo explica esta diferencia fundamental?

25.29 Si no se diera tratamiento, las fiebres de 104°F o más producirían daño cerebral. ¿Por qué?

25.30 El “punto de fusión” de una molécula de ADN es la temperatura a la cual se separa la hebra trenzada doble helicoidal. Suponga que se le dan dos muestras de ADN. Una contiene 45% de pares de bases de C-G y la otra contiene 64% de estos pares de bases. Las dos muestras tienen el mismo número total de bases. ¿Cuál de las dos muestras tiene mayor punto de fusión? ¿Por qué?

25.31 Cuando se cortan las frutas como las manzanas y las peras, las partes expuestas tienden a ponerse cafés. Esto se debe a una reacción de oxidación catalizada por las enzimas presentes en las frutas. Este efecto se puede prevenir

o retardar si se añaden unas gotas de jugo de limón a las áreas expuestas. ¿Cuál es la base química de este tratamiento?

25.32 La “carne oscura” y la “carne blanca” son algunas de las opciones al comer pavo. Explique a qué se debe que la carne tome distintos colores. (*Sugerencia:* Los músculos más activos en el pavo tienen un metabolismo más rápido y consumen más oxígeno.)

25.33 El nailon se destruye fácilmente con los ácidos fuertes. Explique las bases químicas de este proceso. (*Sugerencia:* Los productos son los materiales iniciales de la reacción de polimerización.)

25.34 A pesar de lo que haya leído en las novelas de ciencia ficción o visto en las películas de horror, es prácticamente improbable que los insectos puedan crecer hasta alcanzar el tamaño de un ser humano. ¿Por qué? (*Sugerencia:* Los insectos no tienen moléculas de hemoglobina en su sangre.)

25.35 ¿Cuántos tripéptidos distintos se pueden formar con la lisina y la alanina?

25.36 El análisis químico muestra que la hemoglobina contiene 0.34% de Fe en masa. ¿Cuál es la mínima masa molar posible de la hemoglobina? La masa molar real de la hemoglobina es cuatro veces ese valor mínimo. ¿Qué conclusión se obtiene de estos datos?

25.37 El plegamiento de una cadena de polipéptido depende no sólo de su secuencia de aminoácidos, sino también de la naturaleza del disolvente. Analice los tipos de interacciones que puede haber entre las moléculas de agua y los residuos de aminoácido de la cadena polipeptídica. ¿Qué grupos estarían expuestos al exterior de la proteína, haciendo contacto con el agua, y cuáles quedarían ocultos en el interior de la proteína?

25.38 ¿Qué tipo de fuerzas intermoleculares son las responsables de la agregación de las moléculas de hemoglobina que lleva a la anemia falciforme? (*Sugerencia:* Vea la sección de "Química en acción" de la página 1074.)

25.39 Dibuje las estructuras de los nucleótidos que contienen los siguientes componentes: *a*) desoxirribosa y citosina, *b*) ribosa y uracilo.

25.40 Cuando un nonapéptido (un péptido con nueve residuos de aminoácidos) aislado del cerebro de ratas se hidrolizó, se obtuvieron como productos identificables los siguientes péptidos más pequeños: Gly-Ala-Phe, Ala-Leu-Val, Gly-Ala-Leu, Phe-Glu-His e His-Gly-Ala. Reconstruya la secuencia de aminoácidos del nonapéptido y justifique su respuesta. (Recuerde la convención para la escritura de los péptidos.)

25.41 Los aminoácidos existen como iones dipolares a un pH neutro. Utilice la glicina como ejemplo, y dado que el pK_a del grupo carboxilo es 2.3 y el del grupo amonio es 9.6, prediga la forma predominante de la molécula a pH de 1, 7 y 12. Justifique sus respuestas utilizando la ecuación (16.4).

25.42 En el cuento de Lewis Carrol “A través del espejo”, Alicia se pregunta si “la leche reflejada” al otro lado del espejo sería apta para beber. Con el conocimiento que tiene acerca de la quiralidad y la acción enzimática, comente la validez de la inquietud de Alicia.

25.43 El nailon se diseñó para ser una seda sintética. *a*) La masa molar promedio de un lote de nylon 66 es 12 000 g/mol. ¿Cuántas unidades de monómero hay en esta muestra? *b*) ¿Qué parte de la estructura del nylon es similar a la estructura de un polipéptido? *c*) ¿Cuántos tripéptidos distintos (de tres aminoácidos) se pueden formar a partir de los aminoácidos alanina (Ala), glicina (Gly) y serina (Ser) que representen la mayor parte de los aminoácidos de la seda?

25.44 El cambio de entalpía en la desnaturalización de determinada proteína es de 125 kJ/mol. Si el cambio en la entropía es de 397 J/K·mol, calcule la temperatura mínima a la cual la proteína se desnaturalizaría espontáneamente.

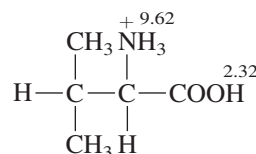
25.45 Cuando los cristales de desoxihemoglobina se exponen al oxígeno, se hacen pedazos. Por otro lado, los cristales de desoximioglobina no se ven afectados por el oxígeno. Explique. (La mioglobina está compuesta por sólo una de las cuatro subunidades, o cadenas de polipéptidos, en la hemoglobina.)

25.46 Dibuje la estructura de la unidad de monómero mostrada en la página 1060.

Problemas especiales

25.47 En la síntesis de proteínas, la selección de un aminoácido en particular está determinada por el llamado código genético, o una secuencia de tres bases en el ADN. ¿Una secuencia de sólo dos bases determinará sin ambigüedades la selección de 20 aminoácidos encontrados en las proteínas? Explique.

25.48 Considere el aminoácido valina completamente protonado:

$$\begin{array}{ccccc} & \mathrm{CH_3} & & \overset{+\ 9.62}{\mathrm{NH_3}} & \\ & | & & | & \\ \mathrm{H}- & \mathrm{C} & - & \mathrm{C} & -\overset{2.32}{\mathrm{COOH}} \\ & | & & | & \\ & \mathrm{CH_3} & & \mathrm{H} & \end{array}$$

donde los números denotan los valores de pK_a. *a*) ¿Cuál de los dos grupos ($—\overset{+}{N}H_3$ o —COOH) es más ácido? *b*) Calcule la forma predominante de la valina a un pH de 1.0, 7.0 y 12.0. *c*) Calcule el punto isoeléctrico de la valina. (*Sugerencia:* Vea el problema 16.131.)

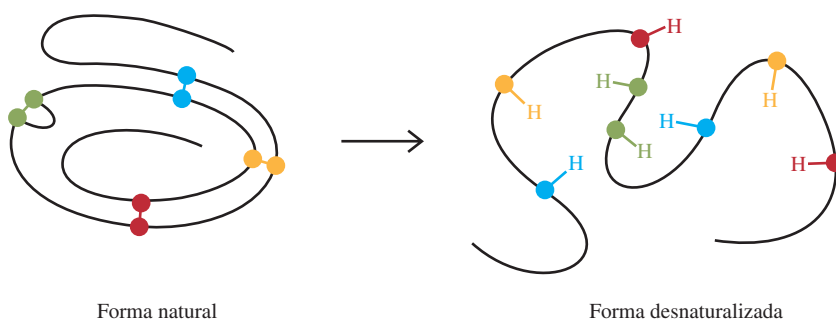
25.49 Considere la formación de una proteína dimérica

$$2P \longrightarrow P_2$$

A 25ºC se tiene $\Delta H° = 17$ kJ/mol y $\Delta S° = 65$ J/K· mol. ¿La dimerización se ve favorecida con esta temperatura? Comente acerca del efecto del descenso en la temperatura. ¿Su resultado explica por qué algunas enzimas pierden sus actividades en condiciones frías?

25.50 El diagrama inferior (izquierda) muestra la estructura de la enzima ribonucleasa en su forma natural. La estructura tridimensional de la proteína es mantenida en parte por enlaces de disulfuro (—S—S—) entre los residuos de aminoácidos (cada esfera de color representa un átomo de S). Mediante ciertos desnaturalizantes, la estructura compacta se destruye y los enlaces de disulfuro se convierten en grupos sulfhidrilo (—SH) mostrados a la derecha de la flecha. *a*) Describa el esquema de enlace en el enlace disulfuro en términos de hibridación. *b*) ¿Cuál aminoácido en la tabla 25.2 contiene el grupo —SH? *c*) Prediga los signos de ΔH y ΔS para el proceso de desnaturalización. Si la desnaturalización es inducida por un cambio en la temperatura, demuestre por qué una elevación en la temperatura favorecería la desnaturalización. *d*) Los grupos sulfhidrilo pueden oxidarse (es decir, eliminar los átomos de H) para formar enlaces disulfuro. Si la formación de enlaces disulfuro es totalmente aleatoria entre cualesquiera dos grupos —SH, ¿cuál es la fracción de las estructuras de proteínas regeneradas que corresponde a la forma natural? *e*) Un remedio eficaz para desodorizar a un perro que ha sido rociado por un zorrillo es frotar las áreas afectadas con una disolución de un agente oxidante como el peróxido de hidrógeno. ¿Cuál es la base química de este remedio? (*Sugerencia:* un componente odorífero de la secreción de un zorrillo es 2-buteno-1-tiol, $CH_3CH{=}CHCH_2SH$.

Forma natural

Forma desnaturalizada

MISTERIO DE LA *química*

Una historia que le erizará los cabellos

Desde la antigüedad, la gente ha experimentado con diversos métodos para cambiar el aspecto del cabello. En la actualidad, tener un ondulado permanente es un procedimiento de rutina que se puede hacer en una clínica de belleza o en casa. Transformar un cabello lacio en uno rizado es una aplicación práctica de la desnaturalización y renaturalización de las proteínas.

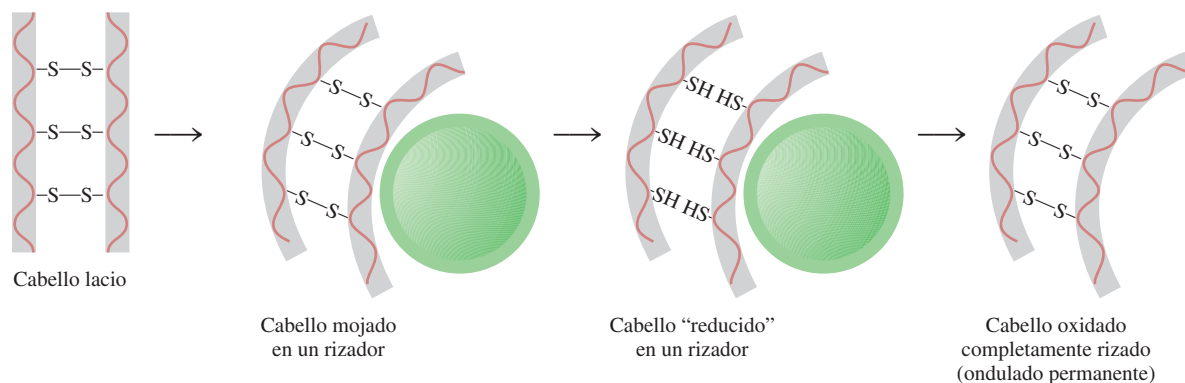
El cabello contiene un tipo especial de proteínas llamadas *queratinas*, que también se encuentran en la madera, las uñas, las pezuñas y los cuernos. Los estudios de rayos X demuestran que las queratinas están formadas de hélices α enrolladas en una superhélice. Los enlaces disulfuro (—S—S—) que las mantienen unidas son, en gran parte, los responsables de la forma del cabello. En la figura de la página 1085 se muestran los pasos fundamentales que llevan al proceso de ondulado permanente. En un cabello lacio, los enlaces disulfuro se reducen primero a grupos sulfhidrilo (—SH)

$$2HS{-}CH_2COO^- + \bullet{-}S{-}S{-}\bullet \longrightarrow {}^-OOCCH_2{-}S{-}S{-}CH_2COO^- + 2\ \bullet{-}SH$$

donde las esferas rojas representan distintas moléculas de proteína unidas por enlaces disulfuro, y el tioglicolato ($HS{-}CH_2COO^-$) es el agente reductor acostumbrado. El cabello "reducido" se enrolla para darle el estilo deseado. En seguida, el cabello se trata con un agente oxidante para volver a formar los enlaces disulfuro. Como éstos ahora se forman entre distintas posiciones de las cadenas polipeptídicas, el resultado final es un nuevo peinado ondulado.

Este proceso implica desnaturalización y renaturalización de las queratinas. Aunque los enlaces de disulfuro se forman en posiciones distintas de las proteínas renaturalizadas, este proceso no tiene consecuencias biológicas porque las queratinas del cabello no tienen una función vital específica. La palabra "permanente" se aplica sólo a la porción del cabello tratado con los agentes oxidantes y reductores, ya que las ondas duran hasta que las queratinas vuelven a sintetizarse para reemplazarlo.

Indicios químicos

1. Describa el enlace en una unión —S—S—.
2. ¿Cuáles son los números de oxidación del S en un enlace disulfuro y en un grupo sulfhidrilo?

3. Además de los enlaces disulfuro, las hélices α se mantienen unidas por enlaces de hidrógeno. Con esta información, explique por qué el cabello se esponja un poco cuando está húmedo.
4. El cabello crece a una velocidad aproximada de 6 pulgadas por año. Dado que la distancia vertical para completar una vuelta de una hélice α es de 5.4 Å (1 Å = 10^{-8} cm), ¿cuántas vueltas se completan por segundo?
5. En la década de 1980, una estilista británica murió de una larga enfermedad. La necropsia mostró que la causa de su muerte fue por envenenamiento con arsénico. La policía sospechaba que su esposo le había administrado el veneno. Un año antes de su muerte, la estilista había hecho tres viajes de un mes para visitar a unos amigos que vivían en Estados Unidos. Explique cómo ayudaría un análisis forense para reconstruir las evidencias que incriminaban a su esposo. [*Sugerencia:* se habló del envenenamiento por arsénico en otro caso de misterio de la química en el capítulo 4 (vea la página 170). Los estudios muestran que a las pocas horas de ingerir aun una pequeña dosis de 3 mg de trióxido de arsénico (As_2O_3), el veneno entra al torrente sanguíneo y queda atrapado en los folículos pilosos. Al momento de su muerte, la estilista llevaba el cabello hasta los hombros.

Derivación de los nombres de los elementos*

Elemento	Símbolo	Número atómico	Masa atómica**	Fecha de descubri-miento	Descubridor y nacionalidad***	Derivación
Actinio	Ac	89	(227)	1899	A. Debierne (fr.)	Del gr. *aktis*, haz o rayo
Aluminio	Al	13	26.98	1827	F. Woehler (al.)	Alumbre, el compuesto de aluminio en el cual fue descubierto; se deriva de la locución l. *alumen*, gusto astringente
Americio	Am	95	(243)	1944	A. Ghiorso (EUA) R.A. James (EUA) G.T. Seaborg (EUA) S.G. Thompson (EUA)	De América
Antimonio	Sb	51	121.8	Antigüedad		Del l., *antimonio* (*anti*, opuesto a; *monium*, de condición aislada), así llamado debido a que es una sustancia tangible (metálica) la cual se combina con facilidad; el símbolo proviene del l., *stibium*, marca
Argón	Ar	18	39.95	1894	Lord Raleigh (GB) Sir William Ramsay (GB)	Del gr., *argos*, inactivo
Arsénico	As	33	74.92	1250	Albertus Magnus (al.)	Del gr., *arsenikon*, pigmento amarillo; l., *arsenicum*, oropimento; los griegos usaban el trisulfuro de arsénico como pigmento
Astatino	At	85	(210)	1940	D.R. Corson (EUA) K.R. MacKenzie (EUA) E. Segre (EUA)	Del gr., *astatos*, inestable
Azufre	S	16	32.07	Antigüedad		Del l., *sulphurium* (del sánscrito, *sulvere*)
Bario	Ba	56	137.3	1808	Sir Humphry Davy (GB)	barita, palo pesado derivado del gr. *barys*, pesado
Berilio	Be	4	9.012	1828	F. Woehler (al.) A.A.B. Bussy (fr.)	Del fr. y l., *beryl*, dulce

Fuente: Reimpreso con autorización de "The Elements and Derivation of Their Names and Symbols", G.P. Dinga, *Chemistry* **41** (2), 20-22 (1968). Derechos reservados por American Chemical Society.
* En la época en que esta tabla se redactó, sólo se conocían 103 elementos.
** Las masas atómicas mencionadas aquí corresponden a los valores de 1961 de la Commission on Atomic Weights. Las masas entre paréntesis son de los isótopos más estables o los más comunes.
*** Las abreviaturas son: (ár.) árabe; (au.) austriaco; (hol.) holandés; (fr.) francés; (al.) alemán; (GB) británico; (gr.) griego; (h.) húngaro; (i.) italiano; (l.) latín; (p.) polaco; (r.) ruso; (esp.) español; (sue.) sueco; (EUA) estadounidense.

(*continúa*)

Elemento	Símbolo	Número atómico	Masa atómica**	Fecha de descubrimiento	Descubridor y nacionalidad***	Derivación
Berkelio	Bk	97	(247)	1950	G.T. Seaborg (EUA) S.G. Thompson (EUA) A. Ghiorso (EUA)	Berkeley, California
Bismuto	Bi	83	209.0	1753	Claude Geoffrey (fr.)	Del al., *bismuth*, probablemente una distorsión de *weisse masse* (masa blanca) en la cual se encontró.
Boro	B	5	10.81	1808	Sir Humphrey Davy (GB) J.L. Gay-Lussac (fr.) L.J. Thenard (fr.)	El compuesto bórax, derivado del ár, *buraq*, blanco.
Bromo	Br	35	79.90	1826	A.J. Balard (fr.)	Del gr., *bromos*, hedor
Cadmio	Cd	48	112.4	1817	Fr. Stromeyer (al.)	Del gr., *kadmia*, tierra; del l., *cadmia*, calamina (porque se encontró junto a la calamina)
Calcio	Ca	20	80.08	1808	Sir Humphry Davy (GB)	Del l., *calx*, cal
Californio	Cf	98	(249)	1950	G.T. Seaborg (EUA) S.G. Thompson (EUA) A. Ghiorso (EUA) K. Street, Jr. (EUA)	California
Carbono	C	6	12.01	Antigüedad		Del l., *carbo*, carbón
Cerio	Ce	58	140.1	1803	J.J. Berzelius (sue.) William Hisinger (sue.) M.H. Klaproth (al.)	Del asteroide Ceres
Cesio	Cs	55	132.9	1860	R. Bunsen (al.) G.R. Kirchhoff (al.)	Del l., *caesium*, azul (el cesio se descubrió gracias a sus líneas espectrales, las cuales son azules)
Cloro	Cl	17	35.45	1774	K.W. Scheele (sue.)	Del gr., *chloros*, verde claro
Cobalto	Co	27	58.93	1735	G. Brandt (al.)	Del al., *Kobold*, duende (como la mena producía cobalto en lugar del metal esperado, cobre, esto se atribuyó a los duendes)
Cobre	Cu	29	63.55	Antigüedad		Del l., *cuprum*, cobre, derivado de *cyprium*, isla de Chipre, la principal fuente de cobre en la antigüedad.
Criptón	Kr	36	83.80	1898	Sir William Ramsey (GB) M.W. Travers (GB)	Del gr., *kryptos*, escondido
Cromo	Cr	24	52.00	1797	L.N. Vauquelin (fr.)	Del gr., *chroma*, color (porque se utilizó en la pigmentación)
Curio	Cm	96	(247)	1944	G.T. Seaborg (EUA) R.A. James (EUA) A. Ghiorso (EUA)	Marie y Pierre Curie

(*continúa*)

Elemento	Símbolo	Número atómico	Masa atómica**	Fecha de descubri-miento	Descubridor y nacionalidad***	Derivación
Disprosio	Dy	66	162.5	1886	Lecoq de Boisbaudran (fr.)	Del gr., *dysprositos*, difícil de obtener
Einstenio	Es	99	(254)	1952	A. Ghiorso (EUA)	Albert Einstein
Erbio	Er	68	167.3	1843	C.G. Mosander (sue.)	Ytterby, Suecia, donde se descubrieron muchas tierras raras.
Escandio	Sc	21	44.96	1879	L.F. Nilson (sue.)	Escandinavia
Estaño	Sn	50	118.7	Antigüedad		Símbolo, del l. *stannum*, estaño
Estroncio	Sr	38	87.62	1808	Sir Humphrey Daby (GB)	Strontian, Escocia, derivado del mineral estroncionita
Europio	Eu	63	152.0	1896	E. Demarcay (fr.)	Europa
Fermio	Fm	100	(253)	1953	A. Ghiorso (EUA)	Enrico Fermi
Flúor	F	9	19.00	1886	H. Moissan (fr.)	Fluorita mineral, del l., *fluere*, flujo (porque la flourita se utilizaba como un fundente)
Fósforo	P	15	30.97	1669	H. Brandt (al.)	Del gr., *phosphoros*, que lleva un peso ligero
Francio	Fr	87	(223)	1939	Marguerite Perey (fr.)	Francia
Gadolinio	Gd	64	157.3	1880	J.C. Marignac (fr.)	Johan Gadolin, químico finlandés que estudió las tierras raras
Galio	Ga	31	69.72	1875	Lecoq de Boisbaudran (fr.)	Del l., *Gallia*, Francia
Germanio	Ge	32	72.59	1886	Clemens Winkler (al.)	Del l., *Germania*, Alemania
Hafnio	Hf	72	178.5	1923	D. Coster (au.) G. von Hevesey (h.)	Del l., *Hafnia*, Copenhague
Helio	He	2	4.003	1868	P. Jansen (espectr) (fr.) Sir William Ramsey (aslam) (GB)	Del gr., *helios*, sol (porque se descubrió en el espectro del Sol)
Hidrógeno	H	1	1.008	1766	Sir Henry Cavendish (GB)	Del gr., *hydro*, agua; *genes*, formación (debido a que produce agua cuando entra en combustión con el oxígeno)
Hierro	Fe	26	55.85	Antigüedad		Del l., *ferrum*, hierro
Holmio	Ho	67	164.9	1879	P.T. Cleve (sue.)	Del l., *Holmia*, Estocolmo
Indio	In	49	114.8	1863	F. Reich (al.) T. Ritcher (al.)	Índigo, por sus líneas de color azul índigo en el espectro
Iridio	Ir	77	192.2	1803	S. Tennant (GB)	Del L., *iris*, arco iris
Iterbio	Yb	70	173.0	1907	G. Urbain (fr.)	Ytterby, suecia
Itrio	Y	39	88.91	1843	C.G. Mosander (sue.)	Ytterby, Suecia
Lantano	La	57	138.9	1839	C.G. Mosander (sue.)	Del gr., *lanthanein*, oculto

(*continúa*)

Elemento	Símbolo	Número atómico	Masa atómica**	Fecha de descubrimiento	Descubridor y nacionalidad***	Derivación
Laurencio	Lr	103	(257)	1961	A. Ghiorso (EUA) T. Sikkeland (EUA) A.E. Larch (EUA) R.M. Latimer (EUA)	E.O. Lawrence (EUA), inventor del ciclotrón
Litio	Li	3	6.941	1817	A. Arfvedson (sue.)	Del gr., *lithos*, piedra (debido a que se presenta en las rocas)
Lutecio	Lu	71	175.0	1907	G. Urbain (fr.) C.A. von Welsbach (au.)	*Luteria*, nombre antiguo de París
Magnesio	Mg	12	24.31	1808	Sir Humphrey Davy (GB)	*Magnesia*, un distrito en Thessaly, posiblemente derivado del l., *magnesia*
Manganeso	Mn	25	54.94	1774	J.G. Gahn (sue.)	Del l., *magnes*, imán.
Mendelevio	Md	101	(256)	1955	A. Ghiorso (EUA) G.R. Choppin (EUA) G.T. Seaborg (EUA) B.G. Harvey (EUA) S.G. Thompson (EUA)	Mendeleev, químico ruso que preparó la tabla periódica y predijo las propiedades de los elementos que no se habían descubierto en ese entonces.
Mercurio	Hg	80	200.6	Antigüedad		Símbolo, del l. *hydrargyrum*, plata líquida
Molibdeno	Mo	42	95.94	1778	G.W. Scheele (sue.)	Del gr., *molybdos*, plomo
Neodimio	Nd	60	144.2	1885	C.A. von Welsbach (au.)	Del gr., *neos*, nuevo; *didymos*, gemelo
Neón	Ne	10	20.18	1898	Sir William Ramsey (GB) M.W. Travers (GB)	Del gr., *neos*, nuevo
Neptunio	Np	93	(237)	1940	E.M. McMillan (EUA) P.H. Abelson (EUA)	Planeta Neptuno
Niobio	Nb	41	92.91	1801	Charles Hatchett (GB)	Del gr. *Niobe*, hija de Tantalus (el niobio fue considerado idéntico al tántalo, llamado así por *Tantalus*, hasta 1884)
Níquel	Ni	28	58.69	1751	A.F. Cronstedt (sue.)	Del sueco, *kopparnickel*, cobre falso; también del alemán, *nickel*, que se refiere al diablo que impidió que el cobre se extrajera de las minas de níquel
Nitrógeno	N	7	14.01	1772	Daniel Rutherford (GB)	Del fr., *nitrogene*, derivado del l., *nitrum*, sosa nativa, o del gr., *nitron*, sosa nativa, y del gr. *genes*, formación
Nobelio	No	102	(253)	1958	A. Ghiorso (EUA) T. Sikkeland (EUA) J.R. Walton (EUA) G.T. Seaborg (EUA)	Alfred Nobel

(*continúa*)

Elemento	Símbolo	Número atómico	Masa atómica**	Fecha de descubri-miento	Descubridor y nacionalidad***	Derivación
Oro	Au	79	197.0	Antigüedad		Del l., *aurum*, aurora brillante
Osmio	Os	76	190.2	1803	S. Tennant (GB)	Del gr., *osme*, olor
Oxígeno	O	8	16.00	1774	Joseph Priestley (GB) C.W. Scheele (sue.)	Del fr., *oxygene*, generador de ácido, derivado del gr., *oxys*, ácido y del l. *genes*, formación (debido a que una vez se consideró como una parte de todos los ácidos)
Paladio	Pd	46	106.4	1803	W.H. Wollaston (GB)	Asteroide Palas
Plata	Ag	47	107.9	Antigüedad		Símbolo, del l., *argentum*, plata
Platino	Pt	78	195.1	1735 1741	A. de Ulloa (esp.) Charles Wood (GB)	Del esp., *platina*, plata
Plomo	Pb	82	207.2	Antigüedad		Símbolo, del l., *plumbum*, plomo, que significa pesado
Plutonio	Pu	94	(242)	1940	G.T. Seaborg (EUA) E.M. McMillan (EUA) J.W. Kennedy (EUA) A.C. Wahl (EUA)	Planeta Plutón
Polonio	Po	84	(210)	1898	Marie Curie (p.)	Polonia
Potasio	K	19	39.10	1807	Sir Humphrey Davy (GB)	Símbolo, del l. *kalium*, potasa
Praseodimio	Pr	59	140.9	1885	C.A. von Welsbach (au.)	Del gr., *prasios*, verde; *didymos*, gemelo
Prometio	Pm	61	(147)	1945	J.A. Marinsky (EUA) L.E. Glendenin (EUA) C.D. Coryell (EUA)	De la mitología gr., *Prometheus*, el titán griego que robó el fuego del cielo
Protactinio	Pa	91	(231)	1917	O. Hahn (al.) L. Meitner (au.)	Del gr., *protos*, primero; *actinium* (porque se desintegra en actinio)
Radio	Ra	88	(226)	1898	Pierre y Marie Curie (fr., p.)	Del l., *radius*, rayo
Radón	Rn	86	(222)	1900	F.E. Dorn (al.)	Derivado del radio
Renio	Re	75	186.2	1925	W. Noddack (al.) Tacke (al.) Otto Berg (al.)	Del l., *Rhenus*, Rin
Rodio	Rh	45	102.9	1804	W.H. Wollaston (GB)	Del gr., *rhodon*, rosa (porque algunas de sus sales son de color rosado)
Rubidio	Rb	37	85.47	1861	R.W. Bunsen (al.) G. Kirchhoff (al.)	Del l., *rubidius*, rojo oscuro (descubierto con el espectroscopio, su espectro muestra líneas rojas)
Rutenio	Ru	44	101.1	1844	K.K. Klaus (r.)	Del l., *Ruthenia*, Rusia
Samario	Sm	62	150.4	1879	Lecoq de Boisbaurdran (fr.)	De Samarskite, de Samarski, ingeniero ruso

(*continúa*)

Elemento	Símbolo	Número atómico	Masa atómica**	Fecha de descubri-miento	Descubridor y nacionalidad***	Derivación
Selenio	Se	34	78.96	1817	J.J. Berzelius (sue.)	Del gr., *selene*, Luna (debido a que se parece al telurio, nombrado así por la Tierra)
Silicio	Si	14	28.09	1824	J.J. Berzelius (sue.)	Del l., *silex*, *silicis*, pedernal
Sodio	Na	11	22.99	1807	Sir Humphrey Daby (GB)	Del l., *sodanum*, remedio para el dolor de cabeza, símbolo, del l., *natrium*, carbonato de sodio
Talio	Tl	81	204.4	1861	Sir William Crookes (GB)	Del gr., *thallos*, una rama germinando (porque su espectro muestra una brillante línea verde)
Tántalo	Ta	73	180.9	1802	A.G. Ekeberg (sue.)	De la mitología gr., *Tantalus*, por la dificultad para aislarlo
Tecnecio	Tc	43	(99)	1937	C. Perrier (i.)	Del gr. *Technetos*, artificial (porque fue el primer elemento artificial)
Telurio	Te	52	127.6	1782	F.J. Müller (au.)	Del l., *tellus*, tierra
Terbio	Tb	65	158.9	1843	C.G. Mosander (sue.)	Ytterby, Suecia
Titanio	Ti	22	47.88	1791	W. Gregor (GB)	Del gr. gigantes, los titanes, y del l., *titans*, deidades gigantes
Torio	Th	90	232.0	1828	J.J. Berzelius (sue.)	Torita mineral, derivada de *Thor*, dios noruego de la guerra
Tulio	Tm	69	168.9	1879	P.T. Cleve (sue.)	*Thule*, nombre antiguo de Escandinavia
Tungsteno	W	74	183.9	1783	J.J. y F. de Elhuyar (esp.)	Suecia, *tung sten*, piedra pesada; símbolo, wolframita, un mineral
Uranio	U	92	238.0	1789 1841	M.H. Klaproth (al.) E.M. Peligot (fr.)	Planeta Urano
Vanadio	V	23	50.94	1801 1830	A.M. del Río (esp.) N.G. Sefstrom (sue.)	*Vanadis*, diosa noruega del amor y la belleza
Xenón	Xe	54	131.3	1898	Sir William Ramsay (GB) M.W. Travers (GB)	Del gr., *xenos*, extraño
Yodo	I	53	126.9	1811	B. Courois (fr.)	Del gr., *iodes*, violeta
Zinc	Zn	30	65.39	1746	A.S. Marggraf (al.)	Del gr., *zink*, de origen oscuro
Zirconio	Zr	40	91.22	1789	M.H. Klaproth (al.)	Circón, en el cual se encontró, derivó del árabe *zargum*, color dorado

APÉNDICE 2

Unidades para la constante de los gases

En este apéndice se verá cómo la constante de los gases *R* puede expresarse en unidades J/K · mol. El primer paso es derivar una relación entre atm y pascal. Se comienza con

$$\begin{aligned} \text{presión} &= \frac{\text{fuerza}}{\text{área}} \\ &= \frac{\text{masa} \times \text{aceleración}}{\text{área}} \\ &= \frac{\text{volumen} \times \text{densidad} \times \text{aceleración}}{\text{área}} \\ &= \text{longitud} \times \text{densidad} \times \text{aceleración} \end{aligned}$$

Por definición, la atmósfera estándar es la presión que una columna de mercurio de exactamente 76 cm de altura, de densidad 13.5951 g/cm^3, ejerce en un lugar donde la aceleración debida a la gravedad es de 980.665 cm/s^2. No obstante, para expresar la presión en N/m^2 es necesario escribir

$$\begin{aligned} \text{densidad de mercurio} &= 1.35951 \times 10^4 \text{ kg/m}^3 \\ \text{aceleración debida a la gravedad} &= 9.80665 \text{ m/s}^2 \end{aligned}$$

La atmósfera estándar está dada por

$$\begin{aligned} 1 \text{ atm} &= (0.76 \text{ m Hg})(1.35951 \times 10^4 \text{ kg/m}^3)(9.80665 \text{ m/s}^2) \\ &= 101\,325 \text{ kg m/m}^2 \cdot \text{s}^2 \\ &= 101\,325 \text{ N/m}^2 \\ &= 101\,325 \text{ Pa} \end{aligned}$$

De la sección 5.4 se ve que la constante de los gases *R* está dada por 0.082057 L · atm/K · mol. Mediante los factores de conversión se tiene

$$\begin{aligned} 1 \text{ L} &= 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \\ 1 \text{ atm} &= 101\,325 \text{ N/m}^2 \end{aligned}$$

se escribe

$$\begin{aligned} R &= \left(0.082057 \frac{\text{L atm}}{\text{K mol}}\right)\left(\frac{1 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ L}}\right)\left(\frac{101\,325 \text{ N/m}^2}{1 \text{ atm}}\right) \\ &= 8.314 \frac{\text{N m}}{\text{K mol}} \\ &= 8.314 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned} 1 \text{ L} \cdot \text{atm} &= (1 \times 10^{-3} \text{ m}^3)(101\,325 \text{ N/m}^2) \\ &= 101.3 \text{ N m} \\ &= 101.3 \text{ J} \end{aligned}$$

APÉNDICE 3

Datos termodinámicos a 1 atm y 25°C*

Sustancias inorgánicas

Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/K · mol)
$Ag(s)$	0	0	42.7
$Ag^+(ac)$	105.9	77.1	73.9
$AgCl(s)$	−127.0	−109.7	96.1
$AgBr(s)$	−99.5	−95.9	107.1
$AgI(s)$	−62.4	−66.3	114.2
$AgNO_3(s)$	−123.1	−32.2	140.9
$Al(s)$	0	0	28.3
$Al^{3+}(ac)$	−524.7	−481.2	−313.38
$Al_2O_3(s)$	−1669.8	−1576.4	50.99
$As(s)$	0	0	35.15
$AsO_4^{3-}(ac)$	−870.3	−635.97	−144.77
$AsH_3(g)$	171.5		
$H_3AsO_4(s)$	−900.4		
$Au(s)$	0	0	47.7
$Au_2O_3(s)$	80.8	163.2	125.5
$AuCl(s)$	−35.2		
$AuCl_3(s)$	−118.4		
$B(s)$	0	0	6.5
$B_2O_3(s)$	−1263.6	−1184.1	54.0
$H_3BO_3(s)$	−1087.9	−963.16	89.58
$H_3BO_3(ac)$	−1067.8	−963.3	159.8
$Ba(s)$	0	0	66.9
$Ba^{2+}(ac)$	−538.4	−560.66	12.55
$BaO(s)$	−558.2	−528.4	70.3
$BaCl_2(s)$	−860.1	−810.66	125.5
$BaSO_4(s)$	−1464.4	−1353.1	132.2
$BaCO_3(s)$	−1218.8	−1138.9	112.1
$Be(s)$	0	0	9.5
$BeO(s)$	−610.9	−581.58	14.1
$Br_2(l)$	0	0	152.3
$Br^-(ac)$	−120.9	−102.8	80.7
$HBr(g)$	−36.2	−53.2	198.48
C(grafito)	0	0	5.69
C(diamante)	1.90	2.87	2.4
$CO(g)$	−110.5	−137.3	197.9
$CO_2(g)$	−393.5	−394.4	213.6
$CO_2(ac)$	−412.9	−386.2	121.3
$CO_3^{2-}(ac)$	−676.3	−528.1	−53.1

* Las cantidades termodinámicas de los iones están basadas en los estados de referencia: $\Delta H_f^\circ[H^+(ac)] = 0$, $\Delta G_f^\circ[H^+(ac)] = 0$, y $S^\circ[H^+(ac)] = 0$ (véase p. 807).

(*continúa*)

Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/K · mol)
$HCO_3^-(ac)$	−691.1	−587.1	94.98
$H_2CO_3(ac)$	−699.7	−623.2	187.4
$CS_2(g)$	115.3	65.1	237.8
$CS_2(l)$	87.3	63.6	151.0
$HCN(ac)$	105.4	112.1	128.9
$CN^-(ac)$	151.0	165.69	117.99
$(NH_2)_2CO(s)$	−333.19	−197.15	104.6
$(NH_2)_2CO(ac)$	−319.2	−203.84	173.85
$Ca(s)$	0	0	41.6
$Ca^{2+}(ac)$	−542.96	−553.0	−55.2
$CaO(s)$	−635.6	−604.2	39.8
$Ca(OH)_2(s)$	−986.6	−896.8	83.4
$CaF_2(s)$	−1 214.6	−1 161.9	68.87
$CaCl_2(s)$	−794.96	−750.19	113.8
$CaSO_4(s)$	−1 432.69	−1 320.3	106.69
$CaCO_3(s)$	−1 206.9	−1 128.8	92.9
$Cd(s)$	0	0	51.46
$Cd^{2+}(ac)$	−72.38	−77.7	−61.09
$CdO(s)$	−254.6	−225.06	54.8
$CdCl_2(s)$	−389.1	−342.59	118.4
$CdSO_4(s)$	−926.17	−820.2	137.2
$Cl_2(g)$	0	0	223.0
$Cl^-(ac)$	−167.2	−131.2	56.5
$HCl(g)$	−92.3	−95.27	187.0
$Co(s)$	0	0	28.45
$Co^{2+}(ac)$	−67.36	−51.46	155.2
$CoO(s)$	−239.3	−213.38	43.9
$Cr(s)$	0	0	23.77
$Cr^{2+}(ac)$	−138.9		
$Cr_2O_3(s)$	−1 128.4	−1 046.8	81.17
$CrO_4^{2-}(ac)$	−863.16	−706.26	38.49
$Cr_2O_7^{2-}(ac)$	−1 460.6	−1 257.29	213.8
$Cs(s)$	0	0	82.8
$Cs^+(ac)$	−247.69	−282.0	133.05
$Cu(s)$	0	0	33.3
$Cu^+(ac)$	51.88	50.2	−26.4
$Cu^{2+}(ac)$	64.39	64.98	−99.6
$CuO(s)$	−155.2	−127.2	43.5
$Cu_2O(s)$	−166.69	−146.36	100.8
$CuCl(s)$	−134.7	−118.8	91.6
$CuCl_2(s)$	−205.85	?	?
$CuS(s)$	−48.5	−49.0	66.5
$CuSO_4(s)$	−769.86	−661.9	113.39
$F_2(g)$	0	0	203.34
$F^-(ac)$	−329.1	−276.48	−9.6
$HF(g)$	−271.6	−270.7	173.5
$Fe(s)$	0	0	27.2
$Fe^{2+}(ac)$	−87.86	−84.9	−113.39

(continúa)

Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/K · mol)
$Fe^{3+}(ac)$	−47.7	−10.5	−293.3
$FeO(s)$	−272.0	−255.2	60.8
$Fe_2O_3(s)$	−822.2	−741.0	90.0
$Fe(OH)_2(s)$	−568.19	−483.55	79.5
$Fe(OH)_3(s)$	−824.25	?	?
$H(g)$	218.2	203.2	114.6
$H_2(g)$	0	0	131.0
$H^+(ac)$	0	0	0
$OH^-(ac)$	−229.94	−157.30	−10.5
$H_2O(g)$	−241.8	−228.6	188.7
$H_2O(l)$	−285.8	−237.2	69.9
$H_2O_2(l)$	−187.6	−118.1	?
$Hg(l)$	0	0	77.4
$Hg^{2+}(ac)$		−164.38	
$HgO(s)$	−90.7	−58.5	72.0
$HgCl_2(s)$	−230.1		
$Hg_2Cl_2(s)$	−264.9	−210.66	196.2
$HgS(s)$	−58.16	−48.8	77.8
$HgSO_4(s)$	−704.17		
$Hg_2SO_4(s)$	−741.99	−623.92	200.75
$I_2(s)$	0	0	116.7
$I^-(ac)$	−55.9	−51.67	109.37
$HI(g)$	25.9	1.30	206.3
$K(s)$	0	0	63.6
$K^+(ac)$	−251.2	−282.28	102.5
$KOH(s)$	−425.85		
$KCl(s)$	−435.87	−408.3	82.68
$KClO_3(s)$	−391.20	−289.9	142.97
$KClO_4(s)$	−433.46	−304.18	151.0
$KBr(s)$	−392.17	−379.2	96.4
$KI(s)$	−327.65	−322.29	104.35
$KNO_3(s)$	−492.7	−393.1	132.9
$Li(s)$	0	0	28.0
$Li^+(ac)$	−278.46	−293.8	14.2
$Li_2O(s)$	−595.8	?	?
$LiOH(s)$	−487.2	−443.9	50.2
$Mg(s)$	0	0	32.5
$Mg^{2+}(ac)$	−461.96	−456.0	−117.99
$MgO(s)$	−601.8	−569.6	26.78
$Mg(OH)_2(s)$	−924.66	−833.75	63.1
$MgCl_2(s)$	−641.8	−592.3	89.5
$MgSO_4(s)$	−1 278.2	−1 173.6	91.6
$MgCO_3(s)$	−1 112.9	−1 029.3	65.69
$Mn(s)$	0	0	31.76
$Mn^{2+}(ac)$	−218.8	−223.4	−83.68
$MnO_2(s)$	−520.9	−466.1	53.1
$N_2(g)$	0	0	191.5
$N_3^-(ac)$	245.18	?	?

(*continúa*)

Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/K · mol)
$NH_3(g)$	−46.3	−16.6	193.0
$NH_4^+(ac)$	−132.80	−79.5	112.8
$NH_4Cl(s)$	−315.39	−203.89	94.56
$NH_3(ac)$	−80.3	−26.5	111.3
$N_2H_4(l)$	50.4		
$NO(g)$	90.4	86.7	210.6
$NO_2(g)$	33.85	51.8	240.46
$N_2O_4(g)$	9.66	98.29	304.3
$N_2O(g)$	81.56	103.6	219.99
$HNO_2(ac)$	−118.8	−53.6	
$HNO_3(l)$	−173.2	−79.9	155.6
$NO_3^-(ac)$	−206.57	−110.5	146.4
$Na(s)$	0	0	51.05
$Na^+(ac)$	−239.66	−261.87	60.25
$Na_2O(s)$	−415.9	−376.56	72.8
$NaCl(s)$	−411.0	−384.0	72.38
$NaI(s)$	−288.0		
$Na_2SO_4(s)$	−1 384.49	−1 266.8	149.49
$NaNO_3(s)$	−466.68	−365.89	116.3
$Na_2CO_3(s)$	−1 130.9	−1 047.67	135.98
$NaHCO_3(s)$	−947.68	−851.86	102.09
$Ni(s)$	0	0	30.1
$Ni^{2+}(ac)$	−64.0	−46.4	−159.4
$NiO(s)$	−244.35	−216.3	38.58
$Ni(OH)_2(s)$	−538.06	−453.1	79.5
$O(g)$	249.4	230.1	160.95
$O_2(g)$	0	0	205.0
$O_3(ac)$	−12.09	16.3	110.88
$O_3(g)$	142.2	163.4	237.6
P(blanco)	0	0	44.0
P(rojo)	−18.4	13.8	29.3
$PO_4^{3-}(ac)$	−1 284.07	−1 025.59	−217.57
$P_4O_{10}(s)$	−3 012.48		
$PH_3(g)$	9.25	18.2	210.0
$HPO_4^{2-}(ac)$	−1 298.7	−1 094.1	−35.98
$H_2PO_4^-(ac)$	−1 302.48	−1 135.1	89.1
$Pb(s)$	0	0	64.89
$Pb^{2+}(ac)$	1.6	−24.3	21.3
$PbO(s)$	−217.86	−188.49	69.45
$PbO_2(s)$	−276.65	−218.99	76.57
$PbCl_2(s)$	−359.2	−313.97	136.4
$PbS(s)$	−94.3	−92.68	91.2
$PbSO_4(s)$	−918.4	−811.2	147.28
$Pt(s)$	0	0	41.84
$PtCl_4^{2-}(ac)$	−516.3	−384.5	175.7
$Rb(s)$	0	0	69.45
$Rb^+(ac)$	−246.4	−282.2	124.27
S(rómbico)	0	0	31.88

(*continúa*)

Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/K · mol)
S(monoclínico)	0.30	0.10	32.55
$SO_2(g)$	−296.4	−300.4	248.5
$SO_3(g)$	−395.2	−370.4	256.2
$SO_3^{2-}(ac)$	−624.25	−497.06	43.5
$SO_4^{2-}(ac)$	−907.5	−741.99	17.15
$H_2S(g)$	−20.15	−33.0	205.64
$HSO_3^-(ac)$	−627.98	−527.3	132.38
$HSO_4^-(ac)$	−885.75	−752.87	126.86
$H_2SO_4(l)$	−811.3	?	?
$SF_6(g)$	−1 096.2	?	?
Si(*s*)	0	0	18.70
$SiO_2(s)$	−859.3	−805.0	41.84
Sr(*s*)	0	0	54.39
$Sr^{2+}(ac)$	−545.5	−557.3	−39.33
$SrCl_2(s)$	−828.4	−781.15	117.15
$SrSO_4(s)$	−1 444.74	−1 334.28	121.75
$SrCO_3(s)$	−1 218.38	−1 137.6	97.07
Zn(*s*)	0	0	41.6
$Zn^{2+}(ac)$	−152.4	−147.2	−106.48
ZnO(*s*)	−348.0	−318.2	43.9
$ZnCl_2(s)$	−415.89	−369.26	108.37
ZnS(*s*)	−202.9	−198.3	57.7
$ZnSO_4(s)$	−978.6	−871.6	124.7

Sustancias orgánicas

Sustancia	Fórmula	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	S° (J/K · mol)
Acetaldehído (*g*)	CH_3CHO	−166.35	−139.08	264.2
Acetileno (*g*)	C_2H_2	226.6	209.2	200.8
Acetona (*l*)	CH_3COCH_3	−246.8	−153.55	198.7
Ácido acético (*l*)	CH_3COOH	−484.2	−389.45	159.8
Ácido fórmico (*l*)	HCOOH	−409.2	−346.0	129.0
Benceno (*l*)	C_6H_6	49.04	124.5	172.8
Butano (*g*)	C_4H_{10}	−124.7	−15.7	310.0
Etano (*g*)	C_2H_6	−84.7	−32.89	229.5
Etanol (*l*)	C_2H_5OH	−276.98	−174.18	161.0
Etileno (*g*)	C_2H_4	52.3	68.1	219.5
Glucosa (*s*)	$C_6H_{12}O_6$	−1 274.5	−910.56	212.1
Metano (*g*)	CH_4	−74.85	−50.8	186.2
Metanol (*l*)	CH_3OH	−238.7	−166.3	126.8
Propano (*g*)	C_3H_8	−103.9	−23.5	269.9
Sacarosa (*s*)	$C_{12}H_{22}O_{11}$	−2 221.7	−1 544.3	360.2

APÉNDICE 4

Operaciones matemáticas

Logaritmos

Logaritmos comunes

El concepto de logaritmos es una extensión del concepto de exponentes, el cual se analizó en el capítulo 1. El logaritmo *común*, o base-10 de cualquier número, es la potencia a la cual 10 debe elevarse para igualar el número. Los siguientes ejemplos ilustran esta relación:

Logaritmo	Exponente
$\text{Log } 1 = 0$	$10^0 = 1$
$\text{Log } 10 = 1$	$10^1 = 10$
$\text{Log } 100 = 2$	$10^2 = 100$
$\text{Log } 10^{-1} = -1$	$10^{-1} = 0.1$
$\text{Log } 10^{-2} = -2$	$10^{-2} = 0.01$

En cada caso, el logaritmo del número se puede obtener mediante análisis.

Debido a que los logaritmos de los números son exponentes, tienen las mismas propiedades que éstos. Así se tiene que

Logaritmo	Exponente
$\log AB = \log A + \log B$	$10^A \times 10^B = 10^{A+B}$
$\log \dfrac{A}{B} = \log A - \log B$	$\dfrac{10^A}{10^B} = 10^{A-B}$

Además, los $A^n = n \log A$.

Ahora suponga que se desea encontrar el logaritmo común de 6.7×10^{-4}. En la mayor parte de las calculadoras electrónicas, el número se ingresa primero y después se presiona la tecla log. Esta operación da el siguiente resultado

$$\log 6.7 \times 10^{-4} = -3.17$$

Observe que hay tantos dígitos *después* del punto decimal como cifras significativas en el número original. El número original tiene dos cifras significativas y el "17" en –3.17 implica que el log tiene dos cifras significativas. El "3" en –3.17 sólo sirve para localizar el punto decimal en el número 6.7×10^{-4}. Otros ejemplos son

Número	Logaritmo común
62	1.79
0.872	–0.0595
1.0×10^{-7}	–7.00

Algunas veces (como en el caso de los cálculos del pH) es necesario obtener el número cuyo logaritmo se conoce. Este procedimiento se conoce como sacar el antilogaritmo; esto simplemente es lo contrario de sacar el logaritmo de un número. Suponga que en determinado cálculo se tiene que pH = 1.46 y se pide que se calcule $[H^+]$. Con base en la definición del pH (pH = $-\log [H^+]$) se puede escribir

$$[H^+] = 10^{-1.46}$$

Muchas calculadoras tienen una tecla $\log^{-1}$ o INV log para obtener los antilogaritmos. Otras calculadoras tienen una tecla 10^x o y^x (donde x corresponde a –1.46 en este ejemplo y y es 10 para el logaritmo base-10). Por tanto, se tiene que $[H^+] = 0.035\ M$.

Logaritmos naturales

Los logaritmos que se sacan en base e en lugar de en base 10 se conocen como logaritmos naturales (designados por ln o $\log_e$); e es igual a 2.7183. La relación entre logaritmos comunes y logaritmos naturales es como sigue:

$$\log 10 = 1 \qquad 10^1 = 10$$
$$\ln 10 = 2.303 \qquad e^{2.303} = 10$$

Por lo tanto,

$$\ln x = 2.303 \log x$$

Por ejemplo, para encontrar el logaritmo natural de 2.27, primero se ingresa el número en la calculadora electrónica y después se presiona la tecla ln para obtener

$$\ln 2.27 = 0.820$$

Si no se tiene la tecla ln, se puede hacer lo siguiente:

$$\begin{aligned} 2.303 \log 2.27 &= 2.303 \times 0.356 \\ &= 0.820 \end{aligned}$$

Algunas veces se conoce el logaritmo natural y se pide que se encuentre el número que representa. Por ejemplo,

$$\ln x = 59.7$$

En muchas calculadoras, simplemente se ingresa el número y se presiona la tecla e:

$$x = e^{59.7} = 8 \times 10^{25}$$

La ecuación cuadrática

La ecuación cuadrática tiene la siguiente forma

$$ax^2 + bx + c = 0$$

Si se conocen los coeficientes a, b y c, entonces x estará dada por

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Suponga que se tiene la siguiente ecuación cuadrática:

$$2x^2 + 5x - 12 = 0$$

Para encontrar el valor de x, se escribe

$$\begin{aligned} x &= \frac{-5 \pm \sqrt{(5)^2 - 4(2)(-12)}}{2(2)} \\ &= \frac{-5 \pm \sqrt{25 + 96}}{4} \end{aligned}$$

Por lo tanto,

$$x = \frac{-5 + 11}{4} = \frac{3}{2}$$

y

$$x = \frac{-5 - 11}{4} = -4$$

El número entre paréntesis corresponde a la sección en la que aparece el término por primera vez

A

ácido. Sustancia que libera iones hidrógeno (H^+) cuando se disuelve en agua. (2.7)

ácido de Brønsted. Sustancia capaz de donar un protón. (4.3)

ácido de Lewis. Sustancia capaz de aceptar un par de electrones. (15.12)

ácido desoxirribonucleico (ADN). Un tipo de ácido nucleico. (25.4)

ácido diprótico. La ionización de cada unidad del ácido produce dos iones hidrógeno. (4.3)

ácido fuerte. Electrólitos fuertes que, se supone, se ionizan por completo en agua. (15.4)

ácido monoprótico. Cada unidad del ácido libera un ion hidrógeno por la ionización. (4.3)

ácido ribonucleico (ARN). Un tipo de ácido nucleico. (25.4)

ácido triprótico. Cada unidad del ácido produce tres protones cuando se ioniza. (4.3)

ácidos carboxílicos. Ácidos que contienen el grupo carboxilo −COOH. (24.4)

ácidos débiles. Ácidos con una baja ionización en agua. (15.4)

ácidos nucleicos. Polímeros de alta masa molar que tienen una función esencial en la síntesis de proteínas. (25.4)

adhesión. Atracción entre moléculas diferentes. (11.3)

afinidad electrónica. Cambio de energía que se produce cuando un átomo en estado gaseoso acepta un electrón para formar un anión. (8.5)

agente oxidante. Sustancia que puede aceptar electrones de otra sustancia o aumentar el número de oxidación de otra sustancia. (4.4)

agente quelante. Sustancia que forma iones complejos con los iones metálicos en disolución. (22.3)

agente reductor. Sustancia que puede donar electrones a otra sustancia o disminuir los números de oxidación de la misma. (4.4)

aislante. Sustancia incapaz de conducir la electricidad. (20.3)

alcanos. Hidrocarburos que tienen la fórmula general C_nH_{2n+2}, donde n = 1, 2...(24.2)

alcohol. Compuesto orgánico que contiene el grupo hidroxilo —OH. (24.4)

aldehídos. Compuestos con el grupo funcional carbonilo y la fórmula general RCHO, donde R es un átomo de H, un grupo alquilo o un grupo aromático. (24.4)

aleación. Disolución sólida compuesta por dos o más metales, o por uno o varios metales y uno o más no metales. (20.2)

alótropos. Dos o más formas del mismo elemento que difieren sustancialmente en propiedades químicas y físicas. (2.6)

alquenos. Hidrocarburos que contienen uno o más dobles enlaces carbono-carbono. Tienen la fórmula general C_nH_{2n}, donde n = 2,3,... (24.2)

alquinos. Hidrocarburos que contienen uno o más triples enlaces carbono-carbono. Tienen la fórmula general C_nH_{2n-2}, donde n = 2,3,... (24.2)

alrededores. Resto del universo fuera del sistema. (6.2)

amalgama. Aleación de mercurio con uno o varios metales más. (20.2)

aminas. Bases orgánicas que tienen el grupo funcional —NR_2, donde R puede ser H, un grupo alquilo o un grupo aromático. (24.4)

aminoácidos. Compuestos que contienen por lo menos un grupo amino, y por lo menos un grupo carboxilo. (25.3)

amplitud. Distancia vertical desde la mitad de una onda hasta la cresta o el valle. (7.1)

análisis cualitativo. Determinación de los tipos de iones presentes en una disolución. (16.11)

análisis cuantitativo. Determinación de las cantidades de sustancias presentes en una muestra. (4.5)

análisis gravimétrico. Procedimiento experimental que implica la medición de masas. (4.6)

anión. Ion con carga neta negativa. (2.5)

ánodo. Electrodo en el que se lleva a cabo la oxidación. (19.2)

átomo. Unidad fundamental de un elemento que puede intervenir en una combinación química. (2.2)

átomo donador. El átomo de un ligando que se une directamente con el átomo metálico. (22.3)

átomos polielectrónicos. Átomos que contienen dos o más electrones. (7.5)

B

barómetro. Instrumento que mide la presión atmosférica. (5.2)

base. Sustancia que libera iones hidróxido (OH^-) cuando se disuelve en agua. (2.7)

base débil. Electrólitos débiles que se ionizan sólo hasta cierto grado en agua. (15.4)

base de Brønsted. Sustancia capaz de aceptar un protón. (4.3)

base de Lewis. Sustancia capaz de donar un par de electrones. (15.12)

bases fuertes. Electrólitos fuertes que, se supone, se ionizan por completo en agua. (15.4)

batería. Celda electroquímica o conjunto de celdas electroquímicas combinadas que se pueden utilizar como fuente de corriente eléctrica directa a voltaje constante. (19.6)

C

calor. Transferencia de energía entre dos cuerpos que están a diferente temperatura. (6.2)

calor de dilución. Cambio de energía asociado al proceso de dilución. (6.7)

calor de disolución. Vea entalpía de disolución.

calor de hidratación (ΔH_{hidr}). Cambio de energía asociado al proceso de hidratación. (6.7)

calor específico (s). Cantidad de energía calorífica que se requiere para elevar un grado Celsius la temperatura de un gramo de una sustancia. (6.5)

calor molar de evaporación (ΔH_{evap}). Energía (en kilojoules) que se requiere para evaporar un mol de un líquido. (11.8)

calor molar de fusión (ΔH_{fus}). Energía (en kilojoules) que se requiere para fundir un mol de un sólido. (11.8)

calor molar de sublimación (ΔH_{subl}). Energía (en kilojoules) que se requiere para sublimar un mol de un sólido. (11.8)

calorimetría. Medición de los cambios de calor. (6.5)

cambio de fase. Transformación de una fase en otra. (11.8)

cantidades estequiométricas. Cantidades molares exactas de reactivos y productos que aparecen en la ecuación química balanceada. (3.9)

capa de valencia. Capa electrónica externa de un átomo que contiene los electrones que participan en el enlace. (10.1)

capacidad calorífica (C). Cantidad de calor que se requiere para elevar la temperatura de una cantidad dada de sustancia en un grado Celsius. (6.5)

carburos. Compuestos iónicos que contienen el ion C_2^{2-} o C^{4-}. (21.3)

carga formal. Diferencia entre los electrones de valencia de un átomo aislado y el número de electrones asignados al átomo en una estructura de Lewis. (9.7)

carga nuclear efectiva (Z_{efect}). Carga nuclear captada por un electrón cuando se toman en cuenta tanto la carga nuclear real (Z) como los efectos repulsivos (pantalla) de los demás electrones. (8.3)

catalizador. Sustancia que aumenta la velocidad de una reacción química sin consumirse. (13.6)

catión. Ion con una carga neta positiva. (2.5)

cátodo. Electrodo en el que se lleva a cabo la reducción. (19.2)

celda de combustible. Celda electroquímica que requiere un suministro continuo de reactivos para su funcionamiento. (19.6)

celda electrolítica. Aparato en el que se efectúa la electrólisis. (19.8)

celda galvánica. Aparato experimental para generar electricidad por medio de una reacción redox espontánea. (19.2)

celda unitaria. Unidad fundamental de átomos, moléculas o iones, que se repite en un sólido cristalino. (11.4)

centro de gas noble. Configuración electrónica del gas noble que precede al elemento que se está considerando. (7.9)
cero absoluto. En teoría, la mínima temperatura que se puede alcanzar. (5.3)
cetonas. Compuestos con un grupo funcional carbonilo y la fórmula general RR'CO, donde R y R' son grupos alquilo, aromáticos, o ambos. (24.4)
cianuros. Compuestos que contienen el ion CN^-. (21.3)
ciclo de Born-Haber. Ciclo que relaciona las energías reticulares de los compuestos iónicos con las energías de ionización, las afinidades electrónicas, los calores de sublimación y de formación, y las energías de disociación de enlace. (9.3)
cicloalcanos. Alcanos cuyos átomos de carbono se unen formando anillos. (24.2)
cifras significativas. Número de dígitos significativos en una medida o cantidad calculada. (1.8)
cinética química. Área de la química relacionada con la velocidad o la rapidez a la cual se llevan a cabo las reacciones. (13.1)
cociente de reacción (*Q*). Número igual a la relación de las concentraciones de los productos entre las concentraciones de los reactivos, cada una elevada a la potencia de su coeficiente estequiométrico en un punto diferente al de equilibrio. (14.4)
cohesión. Atracción intermolecular entre moléculas semejantes. (11.3)
coloide. Dispersión de partículas de una sustancia (la fase dispersa) en un medio dispersante hecho de otra sustancia. (12.8)
complejo activado. Especie formada temporalmente por moléculas del reactivo, como resultado de los choques previos a la formación del producto. (13.4)
complejo inerte. Ion complejo que participa lentamente en reacciones de intercambio de ligandos. (22.6)
complejo lábil. Complejos que experimentan rápidas reacciones de intercambio de ligandos. (22.6)
compuesto. Sustancia compuesta por átomos de dos o más elementos, unidos químicamente en proporciones fijas. (1.4)
compuesto de coordinación. Especie neutra que contiene uno o más iones complejos. (22.3)
compuesto iónico. Cualquier compuesto neutro que contiene cationes y aniones. (2.5)
compuesto ternario. Compuesto formado por tres elementos. (2.7)
compuestos binarios. Compuestos formados sólo por dos elementos. (2.7)
compuestos covalentes. Compuestos que sólo contienen enlaces covalentes. (9.4)
compuestos inorgánicos. Compuestos distintos de los compuestos orgánicos. (2.7)
compuestos orgánicos. Compuestos que contienen carbono, por lo general en combinación con elementos como hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre. (2.7)
concatenación. Capacidad de los átomos de un elemento para formar enlaces entre sí. (21.3)
concentración de una disolución. Cantidad de soluto presente en determinada cantidad de disolvente o de disolución. (4.5)
concentración molar. Vea molaridad.
condensación. Fenómeno en el que se pasa del estado gaseoso al líquido. (11.8)
conductor. Sustancia capaz de conducir la corriente eléctrica. (20.3)
configuración electrónica. Distribución de los electrones entre los diversos orbitales de un átomo o una molécula. (7.8)
constante de equilibrio (*K*). Número igual a la relación de las concentraciones de equilibrio de los productos entre las concentraciones de equilibrio de los reactivos, cada una elevada a una potencia igual a sus coeficientes estequiométricos. (14.1)
constante de Faraday. Carga eléctrica contenida en 1 mol de electrones, equivalente a 96 485.3 coulombs. (19.4)
constante de formación (K_f). Constante de equilibrio para la formación de un ion complejo. (16.10)
constante de ionización de un ácido (K_a). Constante de equilibrio de la ionización de un ácido. (15.5)
constante de ionización de una base (K_b). Constante de equilibrio de la ionización de la base. (15.6)
constante de los gases (*R*). Constante que aparece en la ecuación del gas ideal. Suele expresarse como 0.08206 L · atm/K · mol o 8.314 J/K · mol. (5.4)
constante de velocidad (*k*). Constante de proporcionalidad entre la velocidad de la reacción y las concentraciones de los reactivos. (13.1)
constante del producto iónico. Producto de las concentraciones de los iones hidrógeno e hidróxido (ambas expresadas en molaridad) a una temperatura determinada. (15.2)
copolímero. Polímero que contiene dos o más monómeros diferentes. (25.2)
corrosión. Deterioro de los metales por un proceso electroquímico. (19.7)
cristalización. Proceso en el que un soluto disuelto se separa de la disolución y forma cristales. (12.1)
cristalización fraccionada. Separación de una mezcla de sustancias en sus componentes puros, que se basa en las diferentes solubilidades. (12.4)
cualitativo. Observaciones generales acerca de un sistema. (1.3)
cuantitativo. Valores numéricos obtenidos por diversas mediciones de un sistema. (1.3)
cuanto. La mínima cantidad de energía que puede ser emitida (o absorbida) en forma de radiación electromagnética. (7.1)

D

defecto de masa. Diferencia entre la masa de un átomo y la suma de la masa de sus protones, neutrones y electrones. (23.2)
densidad. La masa de una sustancia dividida entre su volumen. (1.6)
densidad electrónica. Probabilidad de que un electrón se encuentre en una región particular de un orbital atómico. (7.5)
deposición. Proceso en el cual las moléculas pasan directamente de la fase vapor a la fase sólida. (11.8)
desdoblamiento del campo cristalino (Δ). Diferencia energética entre dos conjuntos de orbitales *d* en un átomo metálico cuando están presentes los ligandos. (22.5)
destilación fraccionada. Procedimiento de separación de los componentes líquidos de una disolución que se basa en sus diferentes puntos de ebullición. (12.6)
diagrama de fases. Diagrama que muestra las condiciones en las cuales una sustancia existe como sólido, líquido o gas. (11.9)
diagrama de superficies límite. Diagrama de la región que contiene una gran cantidad de densidad electrónica (alrededor de 90%) en un orbital. (7.7)
diamagnético. Repelido por un imán; una sustancia diamagnética sólo contiene electrones apareados. (7.8)
difracción de rayos X. Dispersión de los rayos X producida por las unidades de un sólido cristalino común. (11.5)
difusión. Mezcla gradual de las moléculas de un gas con las moléculas de otro, en virtud de sus propiedades cinéticas. (5.7)
dilución. Procedimiento para preparar una disolución menos concentrada a partir de otra más concentrada. (4.5)
dipolo inducido. Separación de las cargas positiva y negativa en un átomo neutro (o en una molécula no polar) causada por la proximidad de un ion o una molécula polar. (11.2)
disminución del punto de congelación (ΔT_f). El punto de congelación del disolvente puro ($T°_f$) menos el punto de congelación de la disolución (T_f). (12.6)
disolución acuosa. Disolución en la que el disolvente es agua. (4.1)
disolución amortiguadora. Disolución de: *a*) un ácido débil o una base débil y *b*) su sal; ambos componentes deben estar presentes. La disolución tiene la capacidad de resistir cambios de pH cuando se le agregan pequeñas cantidades de ácido o de base. (16.3)
disolución estándar. Disolución cuya concentración se conoce con exactitud. (4.7)
disolución ideal. Cualquier disolución que obedece la ley de Raoult. (12.6)
disolución no saturada. Disolución que contiene menos soluto del que puede disolver. (12.1)
disolución saturada. Disolución que resulta cuando, a una temperatura determinada, se disuelve la máxima cantidad de una sustancia en un disolvente. (12.1)
disolución sobresaturada. Disolución que contiene más soluto del que está presente en una disolución saturada. (12.1)
disolvente. Sustancia presente en mayor cantidad en una disolución. (4.1)

E

ecuación de Nernst. Relación entre la fem de una celda electroquímica, la fem estándar y la concentración de los agentes oxidante y reductor. (19.5)

ecuación de van der Waals. Ecuación que describe *P, V* y *T* de un gas no ideal. (5.8)

ecuación del gas ideal. Ecuación que expresa las relaciones entre presión, volumen, temperatura y cantidad de gas ($PV = nRT$, donde R es la constante de los gases). (5.4)

ecuación iónica. Ecuación que muestra las especies disueltas como iones libres. (4.2)

ecuación iónica neta. Ecuación que indica sólo las especies iónicas que realmente toman parte en la reacción. (4.2)

ecuación química. Ecuación que utiliza símbolos químicos para mostrar lo que ocurre durante una reacción química. (3.7)

ecuación termoquímica. Ecuación que muestra tanto las relaciones de masa como las de entalpía. (6.4)

ecuaciones moleculares. Ecuaciones en las que se escriben las fórmulas de los compuestos como si todas las especies existieran como moléculas o entidades unitarias. (4.2)

efecto del ion común. El desplazamiento en el equilibrio causado por la adición de un compuesto que tiene un ion en común con las sustancias disueltas.(16.2)

efecto fotoeléctrico. Fenómeno en el cual se expulsan electrones desde la superficie de ciertos metales expuestos a la luz de cierta frecuencia mínima (7.2)

efecto invernadero. Influencia del dióxido de carbono y otros gases en la temperatura terrestre. (17.5)

efusión. Proceso mediante el cual un gas bajo presión escapa de un compartimento de un contenedor hacia otro atravesando un pequeño orificio (5.7)

electrólisis. Proceso en el que se utiliza la energía eléctrica para que se lleve a cabo una reacción química no espontánea. (19.8)

electrólito. Sustancia que, al disolverse en agua, da origen a una solución que puede conducir la electricidad (4.1)

electrón. Partícula subatómica que tiene una masa muy pequeña y una carga eléctrica unitaria negativa. (2.2)

electronegatividad. Capacidad de un átomo para atraer electrones hacia él en un enlace químico. (9.5)

electrones internos. En un átomo todos los electrones que no son de valencia. (8.2)

electrones de valencia. Electrones externos de un átomo que se utilizan en los enlaces químicos. (8.2)

electroquímica. Rama de la química que estudia la interconversión de la energía eléctrica y la energía química. (19.1)

elemento. Sustancia que no puede separarse en sustancias más sencillas por métodos químicos. (1.4)

elementos representativos. Elementos de los grupos 1A a 7A, los cuales tienen incompletos los subniveles *s* o *p* del número cuántico principal más alto. (8.2)

elementos transuránicos. Elementos con números atómicos mayores de 92. (23.4)

elevación del punto de ebullición (ΔT_{eb}). Punto de ebullición de la disolución (T_{eb}) menos el punto de ebullición del disolvente puro ($T°_{eb}$). (12.6)

empaquetamiento compacto. Distribución de máxima eficiencia para el acomodo de átomos, moléculas o iones en un cristal. (11.4)

enantiómeros. Isómeros ópticos, es decir, compuestos que representan imágenes especulares que no se pueden superponer. (22.4)

energía. Capacidad para realizar un trabajo o producir un cambio. (6.1)

energía cinética (EC). Energía disponible como consecuencia del movimiento de un objeto. (5.7)

energía de activación (E_a). La mínima cantidad de energía que se requiere para iniciar una reacción química. (13.4)

energía de ionización. Energía mínima que se requiere para separar un electrón de un átomo aislado (o un ion) en su estado basal. (8.4)

energía de unión nuclear. Energía que se requiere para romper un núcleo en sus protones y neutrones. (23.2)

energía libre (G). Energía disponible para realizar un trabajo útil. (18.5)

energía libre de Gibbs. Vea energía libre.

energía libre estándar de formación ($\Delta G°_f$). Cambio de energía libre cuando se sintetiza 1 mol de un compuesto a partir de sus elementos en estado estándar. (18.5)

energía libre estándar de reacción ($\Delta G°_{reacción}$). Cambio de energía libre cuando la reacción se lleva a cabo en condiciones estándar. (18.5)

energía potencial. Energía disponible en virtud de la posición de un objeto. (6.1)

energía química. Energía almacenada dentro de las unidades estructurales de las sustancias químicas. (6.1)

energía radiante. Energía que se transmite en forma de ondas. (6.1)

energía reticular. Energía que se requiere para separar completamente un mol de un compuesto sólido iónico en sus iones gaseosos. (6.7)

energía térmica. Energía asociada con la aleatoriedad del movimiento de los átomos y moléculas. (6.1)

enlace covalente coordinado. Enlace en el que uno de los dos átomos enlazados proporciona el par de electrones; también se llama enlace dativo. (9.9)

enlace covalente polar. En este enlace, los electrones están más tiempo cerca de uno de los átomos que del otro. (9.5)

enlace covalente. Enlace en el que dos átomos comparten dos electrones. (9.4)**enlace doble.** Dos átomos están unidos por medio de dos pares de electrones. (9.4)

enlace iónico. Fuerza electrostática que mantiene unidos a los iones en un compuesto iónico. (9.2)

enlace pi (π). Enlace covalente formado por el traslape lateral de los orbitales; su densidad electrónica se concentra arriba y abajo del plano de los núcleos de los átomos que están unidos. (10.5)

enlace sencillo. Dos átomos se unen a través de un par de electrones. (9.4)

enlace sigma (σ). Enlace covalente formado por orbitales que se traslapan por los extremos; tiene su densidad electrónica concentrada entre los núcleos de los átomos que se unen. (10.5)

enlace triple. Dos átomos están unidos por medio de tres pares de electrones. (9.4)

enlaces múltiples. Enlaces formados cuando dos átomos comparten dos o más pares de electrones. (9.4)

entalpía (H). Cantidad termodinámica que se utiliza para describir los cambios de energía que se llevan a cabo a presión constante. (6.4)

entalpía de disolución (ΔH_{disol}). Calor generado o absorbido cuando cierta cantidad de soluto se disuelve en cierta cantidad de disolvente. (6.7)

entalpía de enlace. El cambio de entalpía requerido para romper un enlace en un mol de moléculas gaseosas. (9.10)

entalpía de reacción ($\Delta H_{reacción}$). Diferencia entre las entalpías de los productos y las entalpías de los reactivos. (6.4)

entalpía estándar de formación ($\Delta H°_f$). Cambio de energía que resulta cuando se forma un mol de un compuesto a partir de sus elementos en estado estándar. (6.6)

entalpía estándar de reacción ($\Delta H°_{reacción}$). Cambio de entalpía cuando se lleva a cabo una reacción en condiciones estándar. (6.6)

entropía (S). Medida del grado de dispersión de la energía en un sistema entre las diferentes posibilidades en que ese sistema puede contener la energía. (18.3)

entropía estándar de reacción ($\Delta S°_{reacción}$). Cambio de entropía cuando la reacción se lleva a cabo en condiciones estándar. (18.4)

enzima. Un catalizador biológico. (13.6)

equilibrio dinámico. Condición en la que la velocidad de un proceso en una dirección está balanceada exactamente por la velocidad del proceso en la dirección inversa. (11.8)

equilibrio físico. Equilibrio en el que sólo cambian las propiedades físicas. (14.1)

equilibrio heterogéneo. Estado de equilibrio en el que no todas las especies en reacción están en la misma fase. (14.2)

equilibrio homogéneo. Estado de equilibrio en el que todas las especies en reacción están en la misma fase. (14.2)

equilibrio químico. Estado en el cual se igualan las velocidades de las reacciones directa e inversa. (14.1)

escala de temperatura absoluta. Escala de temperatura que utiliza el cero absoluto como la temperatura mínima. (5.3)

escala de temperatura Kelvin. Vea escala de temperatura absoluta.
esmog fotoquímico. Formación de esmog a partir de las reacciones de las emisiones de los automóviles en presencia de la luz solar (17.7)
espectros de emisión. Espectros continuos o de líneas emitidos por las sustancias. (7.3)
espectros de líneas. Espectros producidos cuando las sustancias absorben o emiten radiación de determinadas longitudes de onda. (7.3)
estado (o nivel) basal. Estado de menor energía de un sistema. (7.3)
estado (o nivel) excitado. Estado que tiene mayor energía que el estado basal. (7.3)
estado de oxidación. Vea número de oxidación.
estado de transición. Vea complejo activado.
estado de un sistema. Valores de todas las variables macroscópicas pertinentes (por ejemplo, composición, volumen, presión y temperatura) de un sistema. (6.3)
estado estándar. Condición de una atmósfera de presión. (6.6)
estequiometría. Estudio cuantitativo de los reactivos y productos en una reacción química. (3.8)
estereoisómeros. Compuestos formados de la misma clase y número de átomos unidos en la misma secuencia pero con distribución espacial diferente. (22.4)
ésteres. Compuestos que tienen la fórmula general R'COOR, donde R' puede ser H, un grupo alquilo o un grupo aromático, y R, un grupo alquilo o uno aromático. (24.4)
estratosfera. Región de la atmósfera que se extiende a partir de la troposfera, hasta aproximadamente 50 km de la superficie terrestre. (17.1)
estructura de Lewis. Representación de los enlaces covalentes utilizando los símbolos de Lewis. Los pares electrónicos compartidos se representan como líneas o como pares de puntos entre dos átomos, y los pares electrónicos libres se muestran como pares de puntos en átomos individuales. (9.4)
estructura de resonancia. Una de dos o más estructuras de Lewis alternativas para una molécula que no puede describirse completamente con una sola estructura de Lewis. (9.8)
éter. Compuesto orgánico que contiene el enlace R—O—R', donde R y R' son grupos alquilo, aromáticos, o ambos. (24.4)
evaporación. Proceso en el que un líquido se transforma en gas. Salida de las moléculas de la superficie de un líquido; también se llama vaporización. (11.8)
exactitud. La cercanía de una medición al valor real de la cantidad que es medida. (1.8)

F

factor de van't Hoff. Relación del número real de partículas en disolución después de la disociación y el número de unidades formulares inicialmente disueltas en la disolución. (12.7)
familia. Los elementos de una columna de la tabla periódica. (2.4)
fase. Parte homogénea de un sistema en contacto con las otras partes del mismo sistema pero separada de ellas mediante límites bien definidos. (11.1)
fem estándar ($E°$). Diferencia del potencial estándar de reducción de la sustancia que se reduce y el potencial estándar de reducción de la sustancia que se oxida. (19.3)
ferromagnético. Que lo atrae un imán. Los espines desapareados de una sustancia ferromagnética se alinean en la misma dirección. (20.2)
fijación de nitrógeno. Conversión de nitrógeno molecular en compuestos nitrogenados. (17.1)
fisión nuclear. Proceso en el que un núcleo pesado (con número de masa > 200) se divide para formar núcleos más pequeños de masa intermedia y uno o más neutrones. (23.5)
fórmula empírica. Expresión que muestra los elementos presentes y las relaciones más simples de las diferentes clases de átomos. (2.6)
fórmula estructural. Fórmula química que muestra cómo están unidos los átomos entre sí en una molécula. (2.6)
fórmula molecular. Expresión que muestra los números exactos de átomos de cada elemento en una molécula. (2.6)
fórmula química. Expresión que muestra la composición química de un compuesto, en términos de los símbolos de los elementos implicados. (2.6)
fotón. Una partícula de luz. (7.2)
fracción molar. Relación del número de moles de un componente de una mezcla con el número total de moles de todos los componentes de la misma. (5.6)
frecuencia (ν). Número de ondas que pasan por un punto específico en la unidad de tiempo. (7.1)
fuerza electromotriz (fem) (E). Diferencia de voltaje entre electrodos. (19.2)
fuerzas de dispersión. Fuerzas de atracción que surgen como resultado de dipolos temporales inducidos en los átomos o moléculas; también se denominan fuerzas de London. (11.2)
fuerzas de van der Waals. Fuerzas dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido y fuerzas de dispersión. (11.2)
fuerzas dipolo-dipolo. Fuerzas que actúan entre moléculas polares. (11.2)
fuerzas intermoleculares. Fuerzas de atracción que existen entre las moléculas. (11.2)
fuerzas intramoleculares. Fuerzas que mantienen juntos los átomos en una molécula. (11.2)
fuerzas ion-dipolo. Fuerzas que operan entre un ion y un dipolo. (11.2)
función de estado. Propiedad determinada por el estado del sistema. (6.3)
fusión nuclear. Combinación de núcleos pequeños para formar núcleos mayores. (23.6)

G

gas ideal. Gas hipotético cuyo comportamiento presión-volumen-temperatura puede explicarse completamente mediante la ecuación del gas ideal. (5.4)
gases nobles. Elementos no metálicos del grupo 8A (He, Ne, Ar, Kr, Xe y Rn). (2.4)
grupo. Los elementos de una columna de la tabla periódica. (2.4)
grupo funcional. Parte de una molécula que se caracteriza por un acomodo especial de los átomos, el que es responsable, en gran medida, del comportamiento químico de la molécula base. (24.1)

H

halógenos. Elementos no metálicos del grupo 7A (F, Cl, Br, I y At). (2.4)
hibridación. El proceso de combinar los orbitales atómicos de un átomo (por lo regular el átomo central) para generar un conjunto de nuevos orbitales atómicos. (10.4)
hidratación. Proceso en el que un ion o una molécula se rodean de moléculas de agua acomodadas en una forma específica. (4.1)
hidratos. Compuestos que tienen un número específico de moléculas de agua unidas a ellos. (2.7)
hidrocarburo aromático. Hidrocarburo que contiene uno o más anillos bencénicos (24.1)
hidrocarburos. Compuestos formados sólo por carbono e hidrógeno. (24.1)
hidrocarburos alifáticos. Hidrocarburos que no contienen el grupo benceno o el anillo bencénico. (24.1)
hidrocarburos no saturados. Hidrocarburos que contienen dobles o triples enlaces carbono-carbono. (24.2)
hidrocarburos saturados. Hidrocarburos que contienen el máximo número de átomos de hidrógeno que se pueden unir con la cantidad de átomos de carbono presentes. (24.2)
hidrofílico. Atraído por el agua. (12.8)
hidrofóbico. Que teme al agua. (12.8)
hidrogenación. Adición de hidrógeno, especialmente a compuestos con dobles y triples enlaces carbono-carbono. (21.2)
hidrólisis salina. Reacción del anión o del catión, o de ambos, de una sal con agua (15.10)
hipótesis. Explicación tentativa para un conjunto de observaciones. (1.3)
homopolímero. Polímero formado por un solo tipo de monómero. (25.2)

I

impurezas aceptoras. Impurezas que pueden aceptar electrones en los semiconductores. (20.3)

impurezas donadoras. Impurezas que aportan electrones de conducción a los semiconductores. (20.3)

indicadores. Sustancias que presentan colores distintivos muy diferentes en medios ácido y básico. (4.7)

intermediario. Especie que aparece en el mecanismo de una reacción (es decir, en las etapas elementales) pero no en la ecuación global balanceada. (13.5)

ion. Átomo o grupo de átomos que tiene una carga neta positiva o negativa. (2.5)

ion complejo. Ion que contiene un catión metálico central enlazado a una o más moléculas o iones. (16.10)

ion hidronio. Protón hidratado, H_3O^+. (4.3)

ion monoatómico. Ion que contiene sólo un átomo. (2.5)

ion poliatómico. Ion que contiene más de un átomo. (2.5)

iones espectadores. Iones que no se ven implicados en la reacción global. (4.2)

ionosfera. La capa más alta de la atmósfera. (17.1)

isoelectrónico. Se dice que los iones, o átomos y iones que poseen el mismo número de electrones, y por tanto la misma configuración electrónica del estado basal, son isoelectrónicos. (8.2)

isómeros estructurales. Moléculas que tienen la misma fórmula molecular pero diferente estructura. (24.2)

isómeros geométricos. Compuestos que tienen el mismo número y tipo de átomos y los mismos enlaces químicos pero diferentes arreglos espaciales; dichos isómeros no pueden ser interconvertidos sin romper un enlace químico. (22.4)

isómeros ópticos. Compuestos que son imágenes especulares que no se pueden superponer. (22.4)

isótopos. Átomos que tienen el mismo número atómico, pero diferentes números de masa. (2.3)

J

Joule (J). Unidad de energía dada por newtons × metros. (5.7)

K

kelvin. Unidad básica del SI para la temperatura. (1.7)

L

ley. Enunciado conciso, verbal o matemático, de una relación entre fenómenos que es siempre igual en las mismas condiciones. (1.3)

ley de acción de masas. Para una reacción reversible en el equilibrio y a temperatura constante, cierta relación de la concentración de reactivos y productos tiene un valor constante, *K* (la constante de equilibrio). (14.1)

ley de Avogadro. A presión y temperatura constantes, el volumen de un gas es directamente proporcional al número de moles del gas presente. (5.3)

ley de Boyle. El volumen de una cantidad fija de un gas que se mantiene a temperatura constante es inversamente proporcional a la presión del gas. (5.3)

ley de Charles. El volumen de una cantidad fija de un gas, mantenido a presión constante, es directamente proporcional a la temperatura absoluta del gas. (5.3)

ley de Charles y de Gay-Lussac. Vea ley de Charles.

ley de conservación de la energía. La cantidad total de energía en el universo es constante. (6.1)

ley de conservación de la masa. La materia no se puede crear ni destruir. (2.1)

ley de Coulomb. La energía potencial entre dos iones es directamente proporcional al producto de sus cargas e inversamente proporcional a la distancia que los separa. (9.3)

ley de Dalton de las presiones parciales. La presión total de una mezcla de gases es la suma de las presiones que cada uno de los gases ejercería si estuviera solo. (5.6)

ley de Henry. La solubilidad de un gas en un líquido es proporcional a la presión del gas sobre la disolución. (12.5)

ley de Hess. Cuando los reactivos se convierten en productos, el cambio en la entalpía es el mismo, independientemente de que la reacción se lleve a cabo en un paso o en un conjunto de ellos. (6.6)

ley de la difusión de Graham. En las mismas condiciones de temperatura y presión, las velocidades de difusión de los gases son inversamente proporcionales a las raíces cuadradas de sus masas molares. (5.7)

ley de la velocidad. Expresión que relaciona la velocidad de una reacción con la constante de velocidad y las concentraciones de los reactivos. (13.2)

ley de las proporciones definidas. Muestras diferentes del mismo compuesto contienen siempre los mismos elementos constitutivos en la misma proporción en masa. (2.1)

ley de las proporciones múltiples. Si dos elementos se pueden combinar para formar más de un tipo de compuesto, las masas de uno de los elementos que se combinan con una masa fija del otro elemento están en relaciones de números enteros pequeños. (2.1)

ley de Raoult. La presión parcial del disolvente sobre una disolución está dada por el producto de la presión de vapor del disolvente puro y la fracción molar del disolvente de la disolución. (12.6)

ligando. Molécula o ion que está unido al ion metálico de un ion complejo. (22.3)

litro. Volumen que ocupa un decímetro cúbico. (1.7)

longitud de enlace. Distancia entre los centros de dos átomos unidos en una molécula. (9.4)

longitud de onda (λ). Distancia entre dos puntos idénticos de ondas sucesivas. (7.1)

M

manómetro. Dispositivo empleado para medir la presión de los gases. (5.2)

masa. Medida de la cantidad de materia que contiene un objeto. (1.6)

masa atómica. Masa de un átomo en unidades de masa atómica. (3.1)

masa crítica. Masa mínima de material fisionable que se requiere para generar una reacción nuclear en cadena autosostenida. (23.5)

masa molar (M). Masa (en gramos o kilogramos) de un mol de átomos, moléculas u otras partículas. (3.2)

masa molecular. Suma de las masas atómicas (en uma) presentes en la molécula. (3.3)

materia. Cualquier cosa que ocupa espacio y posee masa. (1.4)

mecanismo de reacción. Secuencia de pasos elementales que conduce a la formación del producto. (13.5)

membrana semipermeable. Membrana que permite el paso de moléculas del disolvente pero impide el paso de moléculas de soluto. (12.6)

mena. Material de un depósito mineral en forma suficientemente concentrada para permitir la recuperación económica del metal deseado. (20.1)

mesosfera. Región entre la estratosfera y la ionosfera. (17.1)

metales. Elementos que son buenos conductores de calor y electricidad y tienen tendencia a formar iones positivos en los compuestos iónicos. (2.4)

metales alcalinos. Los elementos del grupo 1A (Li, Na, K, Rb, Cs y Fr). (2.4)

metales alcalinotérreos. Los elementos del grupo 2A (Be, Mg, Ca, Sr, Ba y Ra). (2.4)

metales de transición. Elementos que tienen incompletos los subniveles *d* o que forman fácilmente cationes que tienen incompletos los subniveles *d*. (7.9)

metaloide. Elemento con propiedades intermedias entre las de los metales y los no metales. (2.4)

metalurgia. La ciencia y la tecnología de la separación de los metales a partir de sus menas y de las aleaciones que forman. (20.2)

método científico. Enfoque sistemático de la investigación. (1.3)

método del mol. Procedimiento para determinar la cantidad de producto formado en una reacción. (3.8)

mezcla. Combinación de dos o más sustancias en las que cada una conserva su identidad. (1.4)

mezcla heterogénea. Los componentes individuales de una mezcla permanecen físicamente separados y es posible apreciarlos como tales. (1.4)

mezcla homogénea. La composición de una mezcla, después de suficiente movimiento, es la misma a través de la solución. (1.4)

mezcla racémica. Mezcla equimolar de dos enantiómeros. (22.4)

mineral. Sustancia de origen natural con una composición química promedio. (20.1)

miscible. Dos líquidos que son completamente solubles uno en el otro en todas las proporciones se dice que son miscibles. (12.2)

modelo de la repulsión de los pares electrónicos de la capa de valencia (RPECV). Modelo que explica la distribución geométrica de los pares electrónicos compartidos y no compartidos alrededor de un átomo central en términos de las repulsiones entre los pares de electrones. (10.1)

moderador. Sustancia que puede reducir la energía cinética de los neutrones. (23.5)

mol. Cantidad de sustancia que contiene tantas entidades elementales (átomos, moléculas u otras partículas) como átomos hay en exactamente 12 gramos (o 0.012 kilogramos) del isótopo carbono-12. (3.2)

molalidad. Número de moles de soluto disueltos en un kilogramo de disolvente. (12.3)

molaridad (*M*). Número de moles de soluto en un litro de disolución. (4.5)

molécula. Agregado de por lo menos dos átomos con una distribución definida, que se mantienen unidos por fuerzas especiales. (2.5)

molécula diatómica homonuclear. Molécula diatómica que contiene átomos del mismo elemento. (10.7)

molécula diatómica. Molécula formada por dos átomos. (2.5)

molécula no polar. Molécula que no posee un momento dipolo. (10.2)

molécula polar. Molécula que posee un momento dipolo. (10.2)

molécula poliatómica. Molécula que está compuesta por más de un átomo. (2.5)

molecularidad de una reacción. Número de moléculas que reaccionan en un paso elemental. (13.5)

momento dipolar (μ). El producto de la carga y la distancia entre las cargas en una molécula. (10.2)

monómero. Unidad sencilla que se repite en un polímero. (25.2)

N

neutrón. Partícula subatómica que no tiene carga eléctrica neta. Su masa es ligeramente mayor que la de un protón. (2.2)

newton (N). Unidad de fuerza en el SI. (5.2)

no electrólito. Sustancia que, cuando se disuelve en agua, produce una disolución que no conduce la electricidad. (4.1)

no metales. Elementos que, por lo general, son malos conductores del calor y la electricidad. (2.4)

no volátil. Que no tiene una presión de vapor medible. (12.6)

nodo. Punto en el cual la amplitud de la onda es igual a cero. (7.4)

núcleo. Centro de un átomo. (2.2)

nucleón. Término general para designar los protones y neutrones en un núcleo. (23.2)

nucleótido. Unidad que se repite en cada molécula de ADN que consiste en un conjunto de base-desoxirribosa-fosfato. (25.4)

número atómico (Z). Número de protones en el núcleo de un átomo. (2.3)

número de Avogadro (N_A). 6.022×10^{23}; número de partículas en un mol. (3.2)

número de coordinación. En una red cristalina, se define como el número de átomos (o iones) que rodean un átomo (o ion) (11.4). En los compuestos de coordinación, se define como el número de átomos donadores que rodean el átomo metálico central en un complejo. (22.3)

número de masa (*A*). Número total de neutrones y protones presentes en el núcleo de un átomo. (2.3)

número de oxidación. Número de cargas que tendría un átomo en una molécula si los electrones fueran transferidos completamente en la dirección indicada por la diferencia de electronegatividades. (4.4)

números cuánticos. Números que describen la distribución de los electrones en el átomo de hidrógeno y entre otros. (7.6)

O

onda. Perturbación vibratoria mediante la cual se transmite energía. (7.1)

onda electromagnética. Onda que tiene un componente de campo eléctrico y un componente de campo magnético, mutuamente perpendiculares. (7.1)

orbital atómico. Función de onda (Ψ) de un electrón en un átomo. (7.5)

orbital molecular. Orbital que resulta de la interacción de los orbitales atómicos de los átomos que se unen. (10.6)

orbital molecular de antienlace. Orbital molecular que tiene mayor energía y menor estabilidad que los orbitales atómicos de los que proviene. (10.6)

orbital molecular de enlace. Orbital molecular que tiene menor energía y mayor estabilidad que los orbitales atómicos de los que proviene. (10.6)

orbital molecular pi. Orbital molecular en el que la densidad electrónica se concentra arriba y abajo de la línea que une los dos núcleos de los átomos unidos. (10.6)

orbital molecular sigma. Orbital molecular cuya densidad electrónica está concentrada alrededor de una línea entre los dos núcleos que se unen. (10.6)

orbitales híbridos. Orbitales atómicos que se obtienen cuando se combinan dos o más orbitales no equivalentes del mismo átomo. (10.4)

orbitales moleculares deslocalizados. Orbitales moleculares que no se encuentran confinados entre dos átomos adyacentes unidos entre sí, sino que en realidad se extienden sobre tres o más átomos. (10.8)

orden de enlace. Diferencia entre el número de electrones que están en los orbitales moleculares de enlace y los que están en los orbitales moleculares de antienlace, dividida entre dos. (10.7)

orden de reacción. Suma de las potencias a las cuales aparecen elevadas las concentraciones de todos los reactivos en la ley de la velocidad. (13.2)

ósmosis. Movimiento neto de las moléculas del disolvente a través de una membrana semipermeable desde el disolvente puro o de una disolución diluida hacia una disolución más concentrada. (12.6)

oxiácido. Ácido que contiene hidrógeno, oxígeno y otro elemento (el elemento central). (2.7)

oxianión. Anión que se forma a partir de un oxiácido. (2.7)

óxido anfótero. Óxido que presenta propiedades tanto ácidas como básicas. (8.6)

P

par conjugado ácido-base. Un ácido y su base conjugada o una base y su ácido conjugado. (15.1)

par iónico. Especie constituida por lo menos por un catión y un anión que se mantienen unidos mediante fuerzas electrostáticas. (12.7)

paramagnético. Que lo atrae un imán. Una sustancia paramagnética contiene uno o más electrones desapareados. (7.8)

pares libres. Electrones de valencia que no están implicados en la formación de enlaces covalentes. (9.4)

partículas alfa. Vea rayos alfa.

partículas beta. Vea rayos beta.

pascal (Pa). Presión de un newton por metro cuadrado (1 N/m^2). (5.2)

paso determinante de la velocidad. El paso más lento en la secuencia de etapas que conducen a la formación de productos. (13.5)

pasos elementales. Serie de reacciones simples que representan el progreso de la reacción general en el nivel molecular. (13.5)

periodo. Línea horizontal en la tabla periódica. (2.4)

peso. Fuerza que ejerce la gravedad sobre un objeto. (1.7)

pH. Logaritmo negativo de la concentración de iones hidrógeno. (15.3)

pirometalurgia. Procesos metalúrgicos que se llevan a cabo a altas temperaturas. (20.2)

plasma. Mezcla gaseosa de iones positivos y electrones. (23.6)

polarímetro. Instrumento que se utiliza para medir la rotación de la luz polarizada provocada por los isómeros ópticos. (22.4)
polímero. Compuesto que se distingue por su alta masa molar que puede llegar a miles o millones de gramos y está formado por muchas unidades que se repiten. (25.1)
porcentaje de composición en masa. Porcentaje en masa de cada elemento que forma un compuesto. (3.5)
porcentaje de ionización. Relación de la concentración del ácido ionizado en el equilibrio respecto de la concentración inicial del ácido. (15.5)
porcentaje de masa. La proporción de la masa de un soluto respecto de la masa de la disolución multiplicada por 100%. (12.3)
porcentaje de rendimiento. Relación del rendimiento real respecto del rendimiento teórico, multiplicada por 100%. (3.10)
positrón. Partícula que tiene la misma masa que el electrón, pero tiene una carga +1. (23.1)
potencial estándar de reducción. Voltaje medido cuando se lleva a cabo una reducción en el electrodo y todos los solutos son 1 *M* y todos los gases están a 1 atm. (19.3)
precipitado. Sólido insoluble que se separa de la disolución. (4.2)
precisión. Aproximación en la concordancia de dos o más mediciones de la misma cantidad. (1.8)
presión. Fuerza aplicada por unidad de área. (5.2)
presión atmosférica. Presión ejercida por la atmósfera terrestre. (5.2)
presión atmosférica estándar (1 atm). Presión que mantiene una columna de mercurio exactamente a una altura de 76 cm a 0°C a nivel del mar. (5.2)
presión crítica. Presión mínima necesaria para que se realice la licuefacción a la temperatura crítica. (11.8)
presión de vapor en equilibrio. La presión de vapor medida, a cierta temperatura, en el equilibrio dinámico de condensación y evaporación. (11.8)
presión osmótica (π). Presión que se requiere para detener la ósmosis. (12.6)
presión parcial. Presión de uno de los componentes en una mezcla de gases. (5.6)
primera ley de la termodinámica. La energía se puede convertir de una forma a otra, pero no puede crearse ni destruirse. (6.3)
principio de aufbau. Del mismo modo que se agregan los protones de uno en uno al núcleo para construir los elementos, los electrones se agregan de manera semejante a los orbitales atómicos. (7.9)
principio de exclusión de Pauli. En un átomo no es posible que dos electrones tengan los cuatro números cuánticos iguales. (7.8)
principio de incertidumbre de Heisenberg. Es imposible conocer simultáneamente y con certeza tanto el momento como la posición de una partícula. (7.5)
principio de Le Châtelier. Si se aplica un esfuerzo externo a un sistema en equilibrio, el sistema se ajustará a sí mismo de forma tal que contrarreste parcialmente el esfuerzo y alcance una nueva posición de equilibrio. (14.5)
proceso cloro-álcali. Producción de cloro gaseoso mediante la electrólisis de una disolución acuosa de NaCl. (21.6)
proceso exotérmico. Proceso que libera calor hacia los alrededores. (6.2)
procesos endotérmicos. Procesos que absorben calor de los alrededores. (6.2)
producto. Sustancia formada como resultado de una reacción química. (3.7)
producto de solubilidad (K_{ps}). Producto de las concentraciones molares de los iones constitutivos, cada una elevada a la potencia de su coeficiente estequiométrico en la ecuación de equilibrio. (16.6)
propiedad extensiva. Propiedad que depende de cuánta materia esté siendo considerada. (1.6)
propiedad física. Cualquier propiedad de una sustancia que se puede observar sin transformarla en otra sustancia. (1.6)
propiedad intensiva. Propiedad que no depende de la cantidad de materia considerada. (1.6)
propiedad química. Cualquier propiedad de una sustancia que no puede estudiarse sin la conversión de dicha sustancia en otra. (1.6)
propiedades coligativas. Propiedades de las disoluciones que dependen del número de partículas de soluto en disolución y no de la naturaleza de las partículas del soluto. (12.6)
propiedades macroscópicas. Propiedades que se pueden medir directamente. (1.7)
propiedades microscópicas. Propiedades que no se pueden medir directamente sin la ayuda de un microscopio u otro instrumento especial. (1.7)
proteína. Polímeros de aminoácidos. (25.3)
proteína desnaturalizada. Proteína que no presenta la actividad biológica normal. (25.3)
protón. Partícula subatómica que tiene una carga eléctrica positiva unitaria. La masa de un protón es aproximadamente 1 840 veces la de un electrón. (2.2);
puente de hidrógeno. Un tipo especial de interacción dipolo-dipolo entre el átomo de hidrógeno unido a un átomo de un elemento muy electronegativo (F, N, O) y a otro átomo de uno de esos tres elementos electronegativos. (11.2)
punto de congelación. Temperatura a la cual coexisten en equilibrio las fases sólida y líquida de una sustancia. (11.8)
punto de ebullición. Temperatura a la cual la presión de vapor de un líquido iguala a la presión atmosférica externa. (11.8)
punto de equivalencia. Punto en el que un ácido ha reaccionado completamente con una base, o ha sido neutralizado por ésta. (4.7)
punto de fusión. Temperatura a la que coexisten en equilibrio las fases sólida y líquida. (11.8)
punto final. pH al que cambia de color el indicador. (16.5)
punto triple. Punto en el que están en equilibrio los estados de vapor, líquido y sólido de una sustancia. (11.9)

Q

química. Estudio de la materia y de sus cambios. (1.1)
química orgánica. Rama de la química que estudia los compuestos del carbono. (24.1)
quiral. Compuestos o iones que no se superponen con su imagen en espejo. (22.4)

R

radiación. Emisión y transmisión de energía a través del espacio, en forma de partículas u ondas. (2.2)
radiación electromagnética. Emisión y transmisión de energía en la forma de ondas electromagnéticas. (7.1)
radiactividad. Rompimiento espontáneo de un átomo mediante la emisión de partículas, radiación, o ambos. (2.2)
radical. Cualquier fragmento neutro de una molécula que contenga un electrón desapareado. (23.8)
radio atómico. La mitad de la distancia entre los núcleos de dos átomos adyacentes del mismo elemento de un metal. Para elementos que existen como unidades diatómicas, el radio atómico es la mitad de la distancia entre los núcleos de los dos átomos en una molécula específica. (8.3)
radio iónico. Radio de un catión o un anión medido en un compuesto iónico. (8.3)
raíz de la velocidad cuadrática media (rms) (u_{rms}). Medida de la velocidad molecular promedio a una temperatura determinada. (5.7)
rayos alfa (α). Iones de helio con carga positiva de +2. (2.2)
rayos beta (β). Electrones. (2.2)
rayos gamma (γ). Radiación de alta energía. (2.2)
reacción bimolecular. Etapa elemental que implica dos moléculas. (13.5)
reacción de adición. Reacción en la que una molécula se adiciona a otra. (24.2)
reacción de combinación. Reacción en la que dos o más sustancias se combinan para formar un solo producto. (4.4)
reacción de combustión. Reacción en la cual una sustancia reacciona con el oxígeno, por lo general con la liberación de calor y luz, para producir una flama. (4.4)
reacción de condensación. Reacción en la cual se combinan dos moléculas pequeñas para formar una molécula grande. Invariablemente, el agua es uno de los productos de dichas reacciones. (24.4)

reacción de descomposición. Ruptura de un compuesto en dos o más componentes. (4.4)
reacción de desplazamiento. Un átomo o un ion de un compuesto se reemplaza por un átomo o un ion de otro elemento. (4.4)
reacción de dismutación. Reacción en la que un elemento en un estado de oxidación se oxida y se reduce. (4.4)
reacción de metátesis. Reacción que implica el intercambio de partes entre dos compuestos. (4.2)
reacción de neutralización. Reacción entre un ácido y una base. (4.3)
reacción de oxidación. Semirreacción que implica pérdida de electrones. (4.4)
reacción de oxidación-reducción. Reacción que implica la transferencia de electrones o el cambio en el estado de oxidación de los reactivos. (4.4)
reacción de precipitación. Reacción que tiene como resultado la formación de un precipitado. (4.2)
reacción de primer orden. Reacción cuya velocidad depende de la concentración del reactivo elevada a la primera potencia. (13.3)
reacción de reducción. Semirreacción que implica ganancia de electrones. (4.4)
reacción de segundo orden. Reacción cuya velocidad depende de la concentración de un reactivo elevada a la segunda potencia o bien de las concentraciones de dos reactivos diferentes, cada una elevada a la primera potencia. (13.3)
reacción de sustitución. Reacción en la que un átomo o grupo de átomos reemplaza a un átomo o grupo de átomos de otra molécula. (24.3)
reacción nuclear en cadena. Secuencia de reacciones de fisión nuclear que se mantiene a sí misma. (23.5)
reacción química. Proceso durante el cual una sustancia (o sustancias) cambia para formar una o más sustancias nuevas. (3.7)
reacción redox. Reacción en la que hay transferencia de electrones o cambio en los números de oxidación de las sustancias que toman parte en ella. (4.4)
reacción reversible. Reacción que puede ocurrir en ambas direcciones. (4.1)
reacción termolecular. Paso elemental que implica tres moléculas. (13.5)
reacción unimolecular. Paso elemental en el que sólo participa una molécula de reactivo. (13.5)
reacciones de semicelda. Reacciones de oxidación y de reducción en los electrodos. (19.2)
reacciones termonucleares. Reacciones de fusión nuclear que se llevan a cabo a temperaturas muy elevadas. (23.6)
reactivo limitante. Reactivo que se consume primero en una reacción. (3.9)
reactivos. Sustancias de las que se parte en una reacción química. (3.7)
reactivos en exceso. Uno o más reactivos presentes en cantidades superiores a las necesarias para reaccionar con la cantidad del reactivo limitante. (3.9)
reactor regenerador. Reactor nuclear que produce más material fisionable del que utiliza. (23.5)
regla de Hund. La distribución más estable de electrones en los subniveles es la que corresponde al máximo número de espines paralelos. (7.8)
regla del octeto. Un átomo diferente del hidrógeno tiende a formar enlaces hasta estar rodeado por ocho electrones de valencia. (9.4)
relaciones diagonales. Semejanzas entre pares de elementos que pertenecen a diferentes grupos y periodos de la tabla periódica. (8.6)
rendimiento real. Cantidad de producto obtenido realmente en una reacción. (3.10)
rendimiento teórico. Cantidad de producto que se predice por medio de la ecuación balanceada cuando ha reaccionado todo el reactivo limitante. (3.10)
resonancia. El uso de dos o más estructuras de Lewis para representar una molécula específica. (9.8)

S

sal. Compuesto iónico formado por un catión diferente a H^+ y un anión diferente a OH^- u O^{2-}. (4.3)
saponificación. Manufactura de jabón. (24.4)
segunda ley de la termodinámica. La entropía del universo aumenta en un proceso espontáneo y permanece constante en un proceso en equilibrio. (18.4)
semiconductores. Elementos que normalmente no conducen la electricidad pero que incrementan su conductividad cuando se les aumenta la temperatura o se les adicionan ciertas impurezas. (20.3)
semiconductores tipo *n*. Semiconductores que contienen impurezas donadoras. (20.3)
semiconductores tipo *p*. Semiconductores que contienen impurezas aceptoras. (20.3)
semirreacción. Reacción que muestra explícitamente los electrones implicados en la oxidación o en la reducción. (4.4)
serie actínida. Elementos que tienen incompleto el subnivel 5*f* o que fácilmente forman cationes con el subnivel 5*f* incompleto. (7.9)
serie de actividad. Resumen de los resultados de muchas posibles reacciones de desplazamiento. (4.4)
serie de desintegración radiactiva. Secuencia de reacciones nucleares que tiene como resultado la formación de un isótopo estable. (23.3)
serie de las tierras raras. Vea serie lantánida.
serie espectroquímica. Lista de ligandos ordenados de acuerdo con su capacidad para desdoblar los niveles de energía de los orbitales *d*. (22.5)
serie lantánida (tierras raras). Elementos que tienen incompletos los subniveles 4*f*, o que fácilmente forman cationes que tienen el subnivel 4*f* incompleto. (7.9)
símbolo de puntos de Lewis. Símbolo de un elemento con uno o más puntos que representan el número de electrones de valencia de un átomo del elemento. (9.1)
sistema. Parte específica del universo bajo estudio. (6.2)
sistema abierto. Sistema que puede intercambiar masa y energía (por lo general en forma de calor) con sus alrededores. (6.2)
sistema aislado. Sistema que no permite la transferencia de masa ni de energía hacia sus alrededores ni desde éstos. (6.2)
sistema cerrado. Sistema que permite el intercambio de energía (por lo general en forma de calor) pero no permite el intercambio de masa con los alrededores. (6.2)
Sistema Internacional de Unidades (SI). Sistema de unidades basado en las unidades métricas. (1.7)
sobreenfriamiento. Enfriamiento de un líquido por debajo de su punto de congelación sin formar el sólido. (11.8)
sobrevoltaje. Diferencia entre el potencial del electrodo y el voltaje real requerido para provocar la electrólisis. (19.8)
sólido amorfo. Sólido que carece de organización tridimensional regular de sus átomos o moléculas. (11.7)
sólido cristalino. Sólido que posee un alto grado de orden; sus átomos, moléculas o iones ocupan posiciones específicas. (11.4)
solubilidad. Máxima cantidad de soluto que se puede disolver en determinada cantidad de disolvente a una temperatura específica. (4.2, 16.6)
solubilidad molar. Número de moles de soluto en un litro de una disolución saturada (mol/L). (16.6)
solución. Mezcla homogénea de dos o más sustancias. (4.1)
soluto. Sustancia presente en menor cantidad en una disolución. (4.1)
solvatación. Proceso en el cual un ion o una molécula son rodeados por moléculas del disolvente distribuidas de manera específica. (12.2)
sublimación. Proceso en el que las moléculas pasan directamente de la fase sólida a la fase de vapor. (11.8)
sustancia. Forma de materia que tiene una composición definida o constante (número y clase de unidades básicas presentes) y propiedades que la distinguen. (1.4)

T

tabla periódica. Distribución tabular de los elementos. (2.4)
temperatura crítica. Temperatura arriba de la cual no se licua un gas. (11.8)
temperatura y presión estándar (TPE). 0°C y 1 atm. (5.4)

tensión superficial. Cantidad de energía que se requiere para extender o aumentar la superficie de un líquido por unidad de área. (11.3)

teoría. Principio unificador que explica un conjunto de hechos y las leyes en que se basan. (1.3)

teoría cinética molecular de los gases. Tratamiento del comportamiento de los gases en función del movimiento aleatorio de las moléculas. (5.7)

teoría de las bandas. Los electrones deslocalizados se mueven libremente a través de las "bandas" formadas por el traslape de los orbitales moleculares. (20.3)

tercera ley de la termodinámica. La entropía de una sustancia cristalina perfecta es cero a la temperatura de cero absoluto. (18.4)

termodinámica. Estudio científico de la interconversión del calor y otras formas de energía. (6.3)

termoquímica. Estudio de los cambios de energía en las reacciones químicas. (6.2)

termosfera. Región de la atmósfera en la que la temperatura aumenta continuamente con la altura. (17.1)

trabajo. Cambio de energía dirigida que resulta de un proceso. (6.1)

transmutación nuclear. Cambio que experimenta un núcleo como resultado del bombardeo con neutrones u otras partículas. (23.1)

trazadores. Isótopos, especialmente los radiactivos, que se utilizan para seguir la trayectoria de los átomos de un elemento en un proceso químico o biológico. (23.7)

troposfera. Capa de la atmósfera que contiene aproximadamente 80% de la masa total del aire y prácticamente todo el vapor de agua de la atmósfera. (17.1)

U

unidad de masa atómica (uma). Masa exactamente igual a 1/12 parte de la masa de un átomo de carbono-12. (3.1)

valoración. Adición gradual de una disolución de concentración exactamente conocida a otra disolución de concentración desconocida hasta que se completa la reacción química entre ellas. (4.7)

vaporización. Escape de moléculas desde la superficie de un líquido; también llamada evaporación. (11.8)

velocidad de reacción. Cambio en las concentraciones de reactivos o productos respecto del tiempo. (13.1)

vida media ($t_{1/2}$). Tiempo requerido para que la concentración de un reactivo disminuya a la mitad de su concentración inicial. (13.3)

vidrio. Producto de la fusión de materiales inorgánicos, ópticamente transparente, que es enfriado a un estado rígido sin cristalizar. (11.7)

viscosidad. Medida de la resistencia de un líquido a fluir. (11.3)

volátil. Que tiene una presión de vapor cuantificable. (12.6)

voltaje de celda. Diferencia del potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo de una celda electroquímica. (19.2)

volumen. La longitud elevada al cubo. (1.6)

RESPUESTAS a problemas pares

CAPÍTULO 1

1.4 *a*) Hipótesis. *b*) Ley. *c*) Teoría. **1.12** *a*) Cambio físico. *b*) Cambio químico. *c*) Cambio físico. *d*) Cambio químico. *e*) Cambio físico. **1.14** *a*) K. *b*) Sn. *c*) Cr. *d*) B. *e*) Ba. *f*) Pu. *g*) S. *h*) Ar. *i*) Hg. **1.16** *a*) Mezcla homogénea. *b*) Elemento. *c*) Compuesto. *d*) Mezcla homogénea. *e*) Mezcla heterogénea. *f*) Mezcla homogénea. *g*) Mezcla heterogénea. **1.22** 13.9 g. **1.24** *a*) 41°C, *b*) 11.3°F. *c*) 1.1×10^4°F. *d*) 233°C. **1.26** *a*) −196°C, *b*) −269°C. *c*) 328°C. **1.30** *a*) 0.0152, *b*) 0.00000000778. **1.32** *a*) 1.8×10^{-2}, *b*) 1.14×10^{10}, *c*) -5×10^4, *d*) 1.3×10^3. **1.34** *a*) Uno. *b*) Tres. *c*) Tres. *d*) Cuatro. *e*) Dos o tres. *f*) Uno. *g*) Uno o dos. **1.36** *a*) 1.28, *b*) 3.18×10^{-3} mg, *c*) 8.14×10^7 dm, *d*) 3.8 m/s. **1.38** Las mediciones del sastre X son las más precisas. Las mediciones del sastre Y son las menos exactas y las menos precisas. Las mediciones del sastre Z son las más exactas. **1.40** *a*) 1.10×10^8 mg, *b*) 6.83×10^{-5} m^3, *c*) 7.2×10^3 L, *d*) 6.24×10^{-8} lb. **1.42** *a*) 3.1557×10^7 s. **1.44** *a*) 81 in/s, *b*) 1.2×10^2 m/min, *c*) 7.4 km/h. **1.46** 88 km/h. **1.48** *a*) 3.7×10^{-3} g Pb. **1.50** *a*) 1.85×10^{-7} m, *b*) 1.4×10^{17} s, *c*) 7.12×10^{-5} m^3, *d*) 8.86×10^4 L. **1.52** *a*) 6.25×10^{-4} g/cm^3. **1.54** *a*) Químicas. *b*) Químicas. *c*) Físicas. *d*) Físicas. *e*) Químicas. **1.56** 2.6 g/cm^3. **1.58** 0.882 cm. **1.60** 767 mph. **1.62** El líquido debe ser menos denso que el hielo; la temperatura por debajo de 0°C. **1.64** 2.3×10^3 cm^3. **1.66** 6.3 ¢ **1.68** 73°S. **1.70** *a*) 8.6×10^3 litros aire/día. *b*) 0.018 litros CO/día. **1.72** 5.4×10^{10} litros de agua marina. **1.74** 7.0×10^{20} L. **1.76** 88 lb; 40 kg. **1.78** O: 4.0×10^4 g; C: 1.1×10^4 g; H: 6.2×10^3 g; N: 2×10^3 g; Ca: 9.9×10^2 g; P: 7.4×10^2 g;. **1.80** 4.6×10^2°C; 8.6×10^2°F. **1.82** 2.4×10^{12}. **1.84** 5.4×10^{22} átomos de Fe. **1.86** 29 veces. **1.88** 1.450×10^{-2} mm. **1.90** 1.3×10^3 mL. **1.92** 2.5 nm. **1.94** *a*) 3.06×10^{-3}/L, *b*) 5.5¢. **1.96** 0.88 s. **1.98** *a*) 327 L. *b*) 5.0×10^{-8} g/L. c) 1.20×10^3 μg/mL. **1.100** 7.20 g/cm^3 · 0.853 cm. **1.102** 4.97×10^4 g. La aleación tiene una composición homogénea. **1.104** 2.413 g/mL. Sí. Los líquidos deben ser totalmente miscibles y sus volúmenes deben ser aditivos. **1.106** La botella de vidrio se rompería.

CAPÍTULO 2

2.8 0.12 mi. **2.14** 145. **2.16** N(7,8,7); S(16,17,16);Cu(29,34,29); Sr(38,46,38);Ba(56,74,56); W(74,112,74); Hg(80,122,80). **2.18** *a*) ${}^{186}_{74}W$. *b*) ${}^{201}_{80}Hg$. **2.24** *a*) El carácter metálico aumenta conforme se desciende por el grupo. *b*) El carácter metálico disminuye de izquierda a derecha. **2.26** F y Cl; Na y K; P y N. **2.32** *a*) Molécula y compuesto diatómico. *b*) Molécula y compuesto poliatómico. *c*) Molécula y elemento poliatómico. **2.34** *a*) H_2 y F_2. *b*) HCl y CO. *c*) S_8 y P_4. *d*) H_2O y $C_{12}H_{22}O_{11}$ (sacarosa). **2.36** (protones, electrones): K^+(19,18); Mg^{2+}(12,10); Fe^{3+}(26,23); Br^-(35,36); Mn^{2+}(25,23); C^{4-}(6,10); Cu^{2+}(29,27). **2.44** *a*) CuBr. *b*) Mn_2O_3. *c*)Hg_2I_2. *d*) $Mg_3(PO_4)_2$. **2.46** *a*) $AlBr_3$. *b*) $NaSO_2$. *c*)N_2O_5. *d*) $K_2Cr_2O_7$. **2.48** C_2H_6O. **2.50** Iónico: NaBr, BaF_2, CsCl. Molecular: CH_4, CCl_4, ICl, NF_3. **2.58** *a*) Hipoclorito de potasio. *b*) Carbonato de plata. *c*) Cloruro de hierro (II). *d*) Permanganato de potasio. *e*) Clorato de cesio. *f*) Ácido hipoyodoso. *g*) Óxido férrico (II). *h*) Óxido férrico (III). *i*) Cloruro de titanio (IV). *j*) Hidruro de sodio. *k*) Nitruro de litio. *l*) Óxido de sodio. *m*) Peróxido de sodio. *n*) Cloruro férrico (III) hexahidratado. **2.60** *a*) CuCN. *b*) $Sr(ClO_2)_2$. *c*) $HBrO_4$. *d*) HI. *e*) $Na_2(NH_4)PO_4$. *f*) $PbCO_3$. *g*)SnF_2. *h*) P_4S_{10}. *i*) HgO. *j*) Hg_2I_2. *k*)SeF_6. **2.62** C-12 y C-13. **2.64** I^-. **2.66** NaCl es un compuesto iónico. **2.68** Elemento: *b*), *c*), *e*), *f*), *g*), *j*), *k*). Moléculas *b*), *f*) *g*), *k*). Compuestos: *i*), l). Compuestos y moléculas *a*), *d*), *h*). **2.70** *a*) Ne:10 p,10 n. *b*) Cu: 29 p, 34 n. *c*) Ag: 47 p, 60 n. *d*) W: 74 p, 108 n. *e*) Po: 84 p. 119 n. *f*) Pu: 94 p, 140 n. **2.72** *a*) La magnitud de la dispersión de la partícula α depende del número de protones presentes. *b*) Densidad del núcleo: 3.25×10^{14} g/cm^3; densidad del espacio ocupado por electrones 3.72×10^{-4} g/cm^3. El resultado soporta el modelo de Rutherford. **2.74** *a*) $(NH_4)_2CO_3$. *b*) $Ca(OH)_2$. *c*) CdS. *d*) $ZnCr_2O_7$. **2.76** *a*) Compuestos iónicos formados entre elementos metálicos y no metálicos. *b*) Metales de transición. **2.78** ${}^{23}Na$. **2.80** Hg y Br_2. **2.82** H_2, N_2, O_2, F_2, Cl_2, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn. **2.84** No reactivo. He, Ne y Ar son químicamente inertes. **2.86** Ra es un producto de la desintegración radiactiva de U-238. **2.88** Argentina. **2.90** *a*) NaH, hidruro de sodio. *b*) B_2O_3, óxido de boro. *c*) Na_2S, sulfuro de sodio. *d*) AlF_3, fluoruro de aluminio. *e*) OF_2, difluoruro de oxígeno. *f*) $SrCl_2$, cloruro de estroncio. **2.92** NF_3 (trifluoruro de nitrógeno), PBr_5 (pentabromuro de fósforo), SCl_2 (dicloruro de azufre). **2.94** 1er. renglón: Mg^{2+}, HCO_3^-, $Mg(HCO_3)_2$, 2o. renglón: Sr^{2+}, Cl^-, cloruro de estroncio. 3er. renglón: $Fe(NO_2)_3$, Nitrito férrico(III). 4o. renglón: Mn^{2+}, ClO_3^-, $Mn(ClO_3)_2$. 5o. renglón: Sn^{4+}, Br^-, bromuro de estaño(IV). 6o. renglón: $Co_3(PO_4)_2$, fosfato de cobalto(II). 7o. renglón: Hg_2I_2, yoduro de mercurio(I). 8o. renglón: Cu^+, CO_3^{2-}, carbonato de cobre(I). 9o. renglón: Li^+, N^{3-}, Li_3N. 10o. renglón: Al_2S_3, sulfuro de aluminio. **2.96** 1.91×10^{-8} g. La masa es demasiado pequeña para ser detectada. **2.98** *a*) El volumen de una esfera está dado por $V = (4/3)\pi r^3$. El volumen también es proporcional al número de neutrones y protones presentes, o el número de masa *A*. Por lo tanto, $r^3 \propto A$, o $r \propto A^{1/3}$. *b*) 5.1×10^{-44} m^3. *c*) El núcleo ocupa sólo 3.5×10^{-13}% del volumen del átomo. El resultado apoya el modelo de Rutherford. **2.100** *a*) Sí. *b*) Etano: CH_3 y C_2H_6. Acetileno: CH y C_2H_2. **2.102** Manganeso (Mn). **2.104** De izquierda a derecha: ácido clorhídrico, ácido nitroso, ácido cianhídrico y ácido sulfúrico.

CAPÍTULO 3

3.6 7.5% y 92.5%. **3.8** 5.1×10^{24} uma. **3.12** 5.8×10^3 años luz. **3.14** 9.96×10^{-15} moles de Co. **3.16** 3.01×10^3 g Au. **3.18** *a*) 1.244×10^{-22} g/As átomos. *b*) 9.746×10^{-23} g/Ni átomos. **3.20** 2.98×10^{22} átomos de Cu. **3.22** Pb. **3.24** *a*) 73.89 g. *b*) 76.15 g. *c*) 119.37 g. *d*) 176.12 g. *e*) 101.11 g. *f*) 100.95 g. **3.26** 6.69×10^{21} moléculas de C_2H_6. **3.28** N: 3.37×10^{26} átomos; C: 1.69×10^{26} átomos; O: 1.69×10^{26} átomos; H: 6.74×10^{26} átomos. **3.30** 8.56×10^{22} moléculas. **3.34** 7. **3.40** C: 10.06%; H: 0.8442%; Cl: 89.07%. **3.42** NH_3. **3.44** $C_2H_3NO_5$. **3.46** 39.3 g S. **3.48** 5.97 g F. **3.50** *a*) CH_2O. *b*) KCN. **3.52** C_6H_6. **3.54** $C_5H_8O_4NNa$. **3.60** *a*) $2N_2O_5 \longrightarrow 2N_2O_4 + O_2$. *b*) $2KNO_3 \longrightarrow 2KNO_2 + O_2$. *c*) $NH_4NO_3 \longrightarrow N_2O + 2H_2O$. *d*) $NH_4NO_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$. *e*) $2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$. *f*) $P_4O_{10} + 6H_2O \longrightarrow 4H_3PO_4$. *g*) $2HCl + CaCO_3 \longrightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2$. *h*) $2Al + 3H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2$. *i*) $CO_2 + 2KOH \longrightarrow K_2CO_3 + H_2O$. *j*) $CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$. *k*) $Be_2C + 4H_2O \longrightarrow 2Be(OH)_2 + CH_4$. *l*) $3Cu + 8HNO_3 \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$. *m*) $S + 6HNO_3 \longrightarrow H_2SO_4 + 6NO_2 + 2H_2O$. *n*) $2NH_3 + 3CuO \longrightarrow 3Cu + N_2 + 3H_2O$. **3.64** *d*) **3.66** 1.01 mol. **3.68** 20 moles. **3.70** *a*) $2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$. *b*) 78.3 g. **3.72** 255.9 g; 0.324 L. **3.74** 0.294 moles. **3.76** *a*) $NH_4NO_3 \longrightarrow N_2O + 2H_2O$. *b*) 20 g N_2O. **3.78** 18.0 g. **3.82** N_2; 1 H_2 y 6 NH_3. **3.84** O_3; 0.709 g NO_2;

6.9×10^{-3} moles NO. **3.86** HCl; 23.4 g. **3.90** *a*) 7.05 g. *b*) 92.9%. **3.92** 3.48×10^3 g. **3.94** 8.55 g; 76.6%. **3.96** *b*). **3.98** Cl_2O_7. **3.100** *a*) 0.212 moles. *b*) 0.424 moles. **3.102** 18. **3.104** 2.4×10^{23} átomos. **3.106** 65.4 uma; Zn. **3.108** 89.5%. **3.110** CH_2O; $C_6H_{12}O_6$. **3.112** 51.9 g/mol; Cr. **3.114** 1.6×10^4 g/mol. **3.116** NaBr: 24.0%; Na_2SO_4: 76.0%. **3.118** Ca: 38.76%; P: 19.97%; O: 41.26%. **3.120** Sí. **3.122** 2.01×10^{21} moléculas. **3.124** 16.00 uma. **3.126** *e*). **3.128** $PtCl_2$; $PtCl_4$. **3.130** *a*) X: MnO_2; Y: Mn_3O_4. *b*) $3MnO_2 \longrightarrow Mn_3O_4 + O_2$. **3.132** 6.1×10^5 toneladas. **3.134** $C_3H_2ClF_5O$. C: 19.53%; H: 1.09%; Cl: 19.21%; F: 51.49%; O: 8.67%. **3.136** Mg_3N_2 (nitruro de magnesio). **3.138** PbC_8H_{20}. **3.140** *a*) 4.3×10^{22} átomos. *b*) 1.6×10^2 pm. **3.142** 28.97 g/mol. **3.144** 3.1×10^{23} moléculas/mol. **3.146** *a*) $C_3H_8 + 3H_2O \longrightarrow 3CO + 7H_2$. *b*) 9.09×10^2 kg. **3.148** *a*) Hay sólo un reactivo, así que usar el "reactivo limitante" es innecesario. *b*) El término "reactivo limitante" suele aplicarse sólo a un reactivo. **3.150** *a*) \$0.47/kg. *b*) 0.631 kg K_2O. **3.152** $BaBr_2$. **3.154** NaCl: 32.17%; Na_2SO_4: 20.09%; $NaNO_3$: 47.75%.

CAPÍTULO 4

4.8 *c*). **4.10** *a*) Electrólito fuerte. *b*) No electrólito. *c*) Electrólito débil. *d*) Electrólito fuerte. **4.12** *b*) y *c*) **4.14** HCl no se ioniza en benceno. **4.18** *b*). **4.20** *a*) Insoluble. *b*) Soluble. *c*) Soluble. *d*) Insoluble. *e*) Soluble. **4.24** *a*) Agregar iones cloruro. *b*) Agregar iones hidróxido. *c*) Agregar iones carbonato. *d*) Agregar iones sulfato. **4.32** *a*) Base de Brønsted. *b*) Base de Brønsted. *c*) Ácido Brønsted. *d*) Base de Brønsted y ácido Brønsted. **4.34** *a*) $CH_3COOH + K^+ + OH^- \longrightarrow K^+ + CH_3COO^- + H_2O$; $CH_3COOH + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + H_2O$. *b*) $H_2CO_3 + 2Na^+ + 2OH^- \longrightarrow 2Na^+ + CO_3^{2-} + 2H_2O$; $H_2CO_3 + 2OH^- \longrightarrow CO_3^{2-} + 2H_2O$. *c*) $2H^+ + 2NO_3^- + Ba^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Ba^{2+} + 2NO_3^- + 2H_2O$; $2H^+ + 2OH^- \longrightarrow 2H_2O$. **4.44** *a*) $Fe \longrightarrow Fe^{3+} + 3e^-$; $O_2 + 4e^- \longrightarrow 2O^{2-}$. Agente oxidante: O_2; agente reductor: Fe. *b*) $2Br^- \longrightarrow Br_2 + 2e^-$; $Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$. Agente oxidante: Cl_2; agente reductor: Br^-. *c*) $Si \longrightarrow Si^{4+} + 4e^-$; $F_2 + 2e^- \longrightarrow 2F^-$. Agente oxidante: F_2; agente reductor: Si. *d*) $H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$; $Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$. Agente oxidante: Cl_2; agente reductor: H_2. **4.46** *a*) +5. *b*) +1. *c*) +3. *d*) +5. *e*) +5. *f*) +5. **4.48** Todos son cero. **4.50** *a*) −3. *b*) −1/2. *c*) −1. *d*) +4. *e*) +3. *f*) −2. *g*) +3. *h*) +6. **4.52** Li y Ca. **4.54** *a*) Ninguna reacción. *b*) Ninguna reacción. *c*) $Mg + CuSO_4 \longrightarrow MgSO_4 + Cu$. *d*) $Cl_2 + 2KBr \longrightarrow Br_2 + 2KCl$. **4.56** *a*) Combinación. *b*) Descomposición. *c*) Desplazamiento. *d*) Dismutación **4.60** Disolver 15.0 g de $NaNO_3$ en suficiente agua para integrar 250 mL. **4.62** 10.8 g. **4.64** *a*) 1.37 *M*. *b*) 0.426 *M*. *c*) 0.716 *M*. **4.66** *a*) 6.50 g. *b*) 2.45 g. *c*) 2.65 g. *d*) 7.36 g. *e*) 3.95 g. **4.70** 0.0433 *M*. **4.72** 126 mL. **4.74** 1.09 *M*. **4.78** 35.73%. **4.80** 2.31×10^{-4} *M*. **4.86** 0.217 *M*. **4.88** *a*) 6.00 mL. *b*) 8.00 mL. **4.92** 9.44×10^{-3} g. **4.94** 0.06020 *M*. **4.96** 6.15 mL. **4.98** 0.232 mg. **4.100** *i*) Sólo el oxígeno soporta la combustión. *ii*) Sólo el CO_2 reacciona con $Ca(OH)_2$ para formar $CaCO_3$ (precipitado blanco). **4.102** 1.26 *M*. **4.104** 0.171 *M*. **4.106** 0.115 *M*. **4.108** Ag: 1.25 g; Zn: 2.12 g. **4.110** NaOH 0.0721 *M*. **4.112** 24.0 g/mol; Mg. **4.114** 1.72 *M*. **4.116** Sólo Fe(II) se oxida por medio de una disolución de $KMnO_4$ y por lo tanto puede cambiar del color púrpura a incoloro. **4.118** Los iones son eliminados al precipitarse el $BaSO_4$. **4.120** *a*) Prueba de conductividad. *b*) Sólo el NaCl reacciona con $AgNO_3$ para formar el precipitado de AgCl. **4.122** El ion Cl^- no puede aceptar ningún electrón. **4.124** La reacción es demasiado violenta. **4.126** Usar bicarbonato de sodio: $HCO_3^- + H^+ \longrightarrow H_2O + CO_2$. El NaOH es una sustancia cáustica y este uso de ella no es seguro. **4.128** *a*) Conductividad. Reacción con $AgNO_3$ para formar AgCl. *b*) Soluble en agua. No electrolítica. *c*) Posee propiedades de los ácidos. *d*) Soluble. Reacciona con ácidos para producir CO_2. *e*) Electrólito soluble y fuerte. Reacciona con ácidos para producir CO_2. *f*) Electrólito débil y ácido débil. *g*) Soluble en agua. Reacciona con NaOH para producir un precipitado de $Mg(OH)_2$. *h*) Electrólito fuerte y base fuerte. *i*) Olor característico. Electrólito débil y base débil. *j*) Insoluble. Reacciona con ácidos. *k*) Insoluble. Reacciona con ácidos para producir CO_2. **4.130** NaCl: 44.11%; KCl: 55.89%. **4.132** *a*). $AgOH(s) + HNO_3(ac) \longrightarrow AgNO_3(ac) + H_2O(l)$. **4.134** 1.33 g. **4.136** 56.18%. **4.138** *a*) 1.40 *M*. *b*) 4.96 g. **4.140** *a*) $NH_4^+ + OH^- \longrightarrow NH_3 + H_2O$. *b*) 97.99%. **4.142** Cero. **4.144** 0.224%. Sí. **4.146** *a*) $Zn + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2$. *b*) $2KClO_3 \longrightarrow 2KCl + 3O_2$. *c*) $Na_2CO_3 + 2HCl \longrightarrow 2NaCl + CO_2 + H_2O$. *d*) $NH_4NO_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$. **4.148** Sí. **4.150** *a*) 8.316×10^{-7} *M*. *b*) 3.286×10^{-5} g. **4.152** 0.0680 *M*. **4.154** *a*) Precipitación: $Mg^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Mg(OH)_2$; ácido-base: $Mg(OH)_2 + 2HCl \longrightarrow MgCl_2 + 2H_2O$; redox: $MgCl_2 \longrightarrow Mg + Cl_2$. *b*) NaOH es más costoso que el CaO. *c*) La dolomita proporciona Mg adicional. **4.156** D < A < C < B. D = Au, A = Cu, C = Zn, B = Mg.

CAPÍTULO 5

5.14 0.797 atm; 80.8 kPa. **5.18** 1) b. 2) a. 3) c. 4) a. **5.20** 53 atm. **5.22** *a*) 0.69 L. *b*) 61 atm. **5.24** 1.3×10^2 K. **5.26** ClF_3. **5.32** 6.2 atm. **5.34** 745 K. **5.36** 1.9 atm. **5.38** 0.82 L. **5.40** 45.1 L. **5.42** 6.1×10^{-3} atm. **5.44** 35.0 g/mol. **5.46** N_2: 2.1×10^{22}; O_2: 5.7×10^{21}; Ar: 3×10^{20}. **5.48** 2.97 g/L. **5.50** SF_4. **5.52** 370 L. **5.54** 88.9%. **5.56** $M + 3HCl \longrightarrow 1.5H_2 + MCl_3$; M_2O_3, $M_2(SO_4)_3$. **5.58** 2.84×10^{-2} moles de CO_2; 94.7%. **5.60** 1.71×10^3 L. **5.64** *a*) 0.89 atm. *b*) 1.4 L. **5.66** 349 mmHg. **5.68** 19.8 g. **5.70** H_2: 650 mmHg; N_2: 217 mmHg. **5.72** *a*) Recuadro derecho. *b*) Recuadro izquierdo. **5.78** N_2: 472 m/s; O_2: 441 m/s; O_3: 360 m/s. **5.80** 2.8 m/s; 2.7 m/s. La elevación al cuadrado favorece los valores mayores. **5.82** 1.0043. **5.84** 4. **5.90** No. **5.92** Ne. **5.94** C_6H_6. **5.96** 445 mL. **5.98** *a*) 9.53 atm. *b*) $Ni(CO)_4$ se descompone para producir CO, el cual incrementa la presión. **5.100** 1.30×10^{22} moleculas; CO_2, O_2, N_2, H_2O. **5.102** 5.25×10^{18} kg. **5.104** 0.0701 *M*. **5.106** He: 0.16 atm; Ne: 2.0 atm. **5.108** HCl se disuelve en agua, lo que crea un vacío parcial. **5.110** 7. **5.112** *a*) 61.2 m/s. *b*) 4.58×10^{-4} s. *c*) 328 m/s; 366 m/s. **5.114** 2.09×10^4 g; 1.58×10^4 L. **5.116** Mayor presión parcial al interior de una bolsa de papel. **5.118** Para igualar la presión a medida que disminuye la cantidad de tinta. **5.120** *a*) $NH_4NO_3 \longrightarrow N_2O + 2H_2O$. *b*) 0.0821 L · atm/K · mol. **5.122** C_6H_6. **5.124** La baja presión atmosférica causó que los gases dañinos (CO, CO_2, CH_4) fluyeran hacia afuera de la mina y que el hombre se sofocara. **5.126** *a*) 4.90 L. *b*) 6.0 atm. *c*) 1 atm. **5.128** *a*) 5×10^{-22} atm. *b*) 5×10^{20} L. **5.130** 91%. **5.132** 1.7×10^{12} moléculas. **5.134** NO_2. **5.136** 7.0×10^{-3} m/s; 3.5×10^{-30} J. **5.138** 2.3×10^3 L. **5.140** 1.8×10^2 mL. **5.142** *a*) 1.09×10^{44} moléculas. *b*) 1.18×10^{22} moléculas/respiración. *c*) 2.60×10^{30} moléculas. *d*) 2.39×10^{-14}; 3×10^8 moléculas. *e*) Mezcla completa de aire; ninguna molécula se escapa a la atmósfera exterior; ninguna molécula se consume durante el metabolismo, fijación de nitrógeno, etc. **5.144** 3.7 nm; 0.31 nm. **5.146** 0.54 atm. **5.148** H_2: 0.5857; D_2: 0.4143. **5.150** 53.4%. **5.152** CO: 54.4%: CO_2: 45.6%. **5.154** CH_4: 0.789: C_2H_6: 0.211. **5.156** *a*) $8(4\pi r^3/3)$. *b*) $(16/3) N_A \pi r^3$. El volumen excluido es cuatro veces los volúmenes de los átomos. **5.158** NO. **5.160** *b*). **5.162** *i*) *b*) 8.0 atm. *c*) 5.3 atm. *ii*) $P_T = 5.3$ atm. $P_A = 2.65$ atm. $P_B = 2.65$ atm.

CAPÍTULO 6

6.16 *a*) 0. *b*) −9.5 J. *c*) −18 J. **6.18** 48 J. **6.20** -3.1×10^3 J. **6.26** 1.57×10^4 kJ. **6.28** −553.8 kJ/mol. **6.32** 0.237 J/g · °C. **6.34** 3.31 kJ. **6.36** 98.6 g. **6.38** 26.3°C. **6.46** O_2. **6.48** *a*) a) $\Delta H_f^\circ[Br_2(l)] = 0$; $\Delta H_f^\circ[Br_2(g)] > 0$. *b*) $\Delta H_f^\circ[I_2(s)] = 0$; $\Delta H_f^\circ[I_2(g)] > 0$. **6.50** Medir ΔH° para la formación del Ag_2O a partir de Ag y O_2 y del $CaCl_2$ a partir del Ca y Cl_2. **6.52** *a*) −167.2 kJ/mol. *b*) −56.2 kJ/mol. **6.54** *a*) −1411 kJ/mol. *b*) −1124 kJ/mol. **6.56** 218.2 kJ/mol. **6.58** 71.58 kJ/g. **6.60** 2.70×10^2 kJ. **6.62** −84.6 kJ/mol. **6.64** −847.6 kJ/mol. **6.72** $\Delta H_2 - \Delta H_1$. **6.74** *a*) −336.5 kJ/mol. *b*) NH_3. **6.76** 43.6 kJ. **6.78** 0. **6.80** −350.7 kJ/mol. **6.82** 0.492 J/g · °C. **6.84** La primera reacción (exotérmica) se puede utilizar para promover la segunda reacción (endotérmica). **6.86** 1.09×10^4 L. **6.88** 4.10 L. **6.90** 5.60 kJ/mol. **6.92** *a*). **6.94** *a*) 0. *b*) −9.1 J. *c*) 2.4 L; −48 J. **6.96** *a*) Un congelador más lleno tiene mayor masa y por tanto mayor capacidad calorífica. *b*) El café o el té tienen mayor cantidad de agua, la cual tienen mayor capacidad calorífica que los fideos. **6.98** 1.84×10^3 kJ. **6.100** 3.0×10^9. **6.102** 5.35 kJ/°C. **6.104** -5.2×10^6 kJ. **6.106** *a*) 3.4×10^5 g. *b*) -2.0×10^8 J. **6.108** *a*) 1.4×10^2 kJ. *b*) 3.9×10^2 kJ. **6.110** *a*) −65.2 kJ/mol. *b*) −9.0 kJ/mol. **6.112** −110.5 kJ/mol. Pueden ser CO y CO_2. **6.114** *a*) 0.50 J. *b*) 32 m/s. *c*) 0.12°C. **6.116** −277.0 kJ/mol. **6.118** 104 g. **6.120** 9.9×10^8 J; 304°C. **6.122** 1.51×10^3 kJ. **6.124** $\Delta E = -5153$ kJ/mol; $\Delta H = -5158$ kJ/mol. **6.126** −564.2 kJ/mol. **6.128** 96.21%. **6.130** *a*) CH. *b*) 49 kJ/mol. **6.132** *a*) Calentar agua a temperatura ambiente hasta su punto de ebullición. *b*) Calentar agua hasta su punto de ebullición. *c*) Una reacción química sucede en una bomba calorimétrica (un sistema aislado) donde no hay intercambio de calor con los alrededores. **6.134** −101.3 J. Sí, porque en un proceso cíclico, el cambio en una función de estado debe ser cero.

CAPÍTULO 7

7.8 *a*) 6.58×10^{14}/s. *b*) 1.22×10^8 nm. **7.10** 2.5 min. **7.12** 4.95×10^{14}/s. **7.16** *a*) 4.0×10^2 nm. *b*) 5.0×10^{-19} J. **7.18** 1.2×10^2 nm (UV). **7.20** *a*) 3.70×10^2 nm. *b*) UV. *c*) 5.38×10^{-19} J. **7.22** 8.16×10^{-19} J. **7.26** Usar un prisma. **7.28** Comparar los espectros de emisión con los que hay en la Tierra de los elementos conocidos. **7.30** 3.027×10^{-19} J. **7.32** 6.17×10^{14}/s. 486 nm. **7.34** 5. **7.40** 1.37×10^{-6} nm. **7.42** 1.7×10^{-23} nm. **7.56** $\ell = 2$: $m_\ell = -2, -1, 0, 1, 2$. $\ell = 1$: $m_\ell = -1, 0, 1$. $\ell = 0$: $m_\ell = 0$. **7.58** *a*) $n = 3$, $\ell = 0$, $m_\ell = 0$. *b*) $n = 4$, $\ell = 1$, $m_\ell = -1, 0, 1$. *c*) $n = 3$, $\ell = 2$, $m_\ell = -2, -1, 0, 1, 2$. En todos los casos, $m_s = +\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$. **7.60** La diferencia sólo es en la orientación. **7.62** 6*s*, 6*p*, 6*d*, 6*f*, 6*g* y 6*h*. **7.64** $2n^2$. **7.66** *a*) 3. *b*) 6. *c*) 0. **7.68** No hay apantallamiento en un átomo de H. **7.70** *a*) 2*s* < 2*p*. *b*) 3*p* < 3*d*. *c*) 3*s* < 4*s*. *d*) 4*d* < 5*f*. **7.76** Al: $1s^22s^22p^63s^23p^1$. B: $1s^22s^22p^1$. F: $1s^22s^22p^5$. **7.78** B(1), Ne(0), P(3), Sc(1), Mn(5), Se(2), Kr(0), Fe(4), Cd(0), I(1), Pb(2). **7.88** $[Kr]5s^24d^5$. **7.90** Ge: $[Ar]4s^23d^{10}4p^2$. Fe: $[Ar]4s^23d^6$. Zn: $[Ar]\ 4s^23d^{10}$. Ni: $[Ar]4s^23d^8$. W: $[Xe]6s^24f^{14}5d^4$. Tl: $[Xe]6s^24f^{14}5d^{10}6p^1$. **7.92** S^+. **7.94** *a*) Incorrecto. *b*) Correcto. *c*) Incorrecto. **7.96** *a*) Un *e* en un 2*s* y un *e* en cada orbital 2*p*. *b*) 2*e* en cada orbital 4*p*, 4*d* y 4*f*. *c*) 2*e* en cada uno de los 5 orbitales 3*d*. *d*) Un *e* en un orbital 2*s*. *e*) 2*e* en un orbital *f*. **7.98** Propiedades de onda. **7.100** *a*) 1.05×10^{-25} nm. *b*) 8.86 nm. **7.102** *a*) 1.20×10^{18} fotones. *b*) 3.76×10^8 W. **7.104** 419 nm. En teoría, sí; en la práctica, no. **7.106** 3.0×10^{19} fotones. **7.108** He^+: 164 nm, 121 nm, 109 nm, 103 nm (todos en la región UV). H: 657 nm, 487 nm, 434 nm, 411 nm (todos en la región visible). **7.110** 1.2×10^2 fotones. **7.112** La luz amarilla generará más electrones, la luz azul generará más electrones con mayor energía cinética. **7.114** *a*) He. *b*) N. *c*) Na. *d*) As. *e*) Cl. Consulte la tabla 7.3 para ver las configuraciones electrónicas en estado fundamental. **7.116** Pudieron haber descubierto las propiedades de onda de los electrones. **7.118** 7.39×10^{-2} nm. **7.120** *a*) Falso. *b*) Falso. *c*) Verdadero. *d*) Falso. *e*) Verdadero. **7.122** 2.0×10^{-5} m/s. **7.124** *a*) y *f*) violan el principio de exclusión de Pauli; *b*), *d*) y *e*) violan la regla de Hund. **7.126** 2.8×10^6 K. **7.128** 2.76×10^{-11} m. **7.130** 17.4 pm. **7.132** 0.929 pm; 3.23×10^{20}/s. **7.134** *a*) B: $4 \longrightarrow 2$; C: $5 \longrightarrow 2$. *b*) A: 41.1 nm; B: 30.4 nm. *c*) 2.18×10^{-18} J. *d*) La secuencia muestra que el electrón ha sido desprendido del ion. **7.136** $n = 1$: 1.96×10^{-17} J; $n = 5$: 7.85×10^{-19} J. 10.6 nm. **7.138** 3.87×10^5 m/s. **7.140** Fotosíntesis y visión. **7.142** *a*) $T \approx 6000$ K. *b*) Miden la radiación de la estrella. Grafican la energía radiante contra la longitud de onda y determinan $\lambda_{máx}$. Usan la ley de Wien para determinar la temperatura de la superficie.

CAPÍTULO 8

8.20 *a*) $1s^22s^22p^63s^23p^5$. *b*) Representativo. *c*) Paramagnético. **8.22** *a*) y *d*); *b*) y *e*); *c*) y *f*). **8.24** *a*) Grupo 1A. *b*) Grupo 5A. *c*) Grupo 8A, *d*) Grupo 8B. **8.26** Fe. **8.28** *a*) [Ne]. *b*) [Ne]. *c*) [Ar]. *d*) [Ar]. *e*) [Ar]. *f*) $[Ar]3d^6$. *g*) $[Ar]3d^9$. *h*) $[Ar]3d^{10}$. **8.30** *a*) Cr^{3+}. *b*) Sc^{3+}. *c*) Rh^{3+}. *d*) Ir^{3+}. **8.32** Be^{2+} y He; F^- y N^{3-}; Fe^{2+} y Co^{3+}; S^{2-} y Ar. **8.38** Na > Mg > Al > P > Cl. **8.40** F. **8.42** La carga nuclear efectiva que los electrones exteriores sienten se incrementa a lo largo del periodo. **8.44** $Mg^{2+} < Na^+ < F^- < O^{2-} < N^{3-}$. **8.46** Te^{2-}. **8.48** −199.4°C. **8.52** K < Ca < P < F < Ne. **8.54** El electrón sólo 3*p* en Al está bien protegido por los electrones 1*s*, 2*s* y 3*s*. **8.56** $1s^22s^22p^6$: 2080 kJ/mol. **8.58** 8.40×10^6 kJ/mol. **8.62** Cl. **8.64** La configuración ns^1 permite aceptar otro electrón. **8.68** Fr debe ser el más reactivo hacia el agua y el oxígeno, formando FrOH y Fr_2O_2 y FrO_2. **8.70** El grupo de elementos 1B tiene energías de ionización más altas debido al apantallamiento incompleto de los electrones *d* internos. **8.72** *a*) $Li_2O + H_2O \longrightarrow 2LiOH$. *b*) $CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$. *c*) $SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$. **8.74** BaO. **8.76** *a*) Bromo. *b*) Nitrógeno. *c*) Rubidio. *d*) Magnesio. **8.78** 168 kJ/mol. Endotérmico. **8.80** M es K; X es Br. **8.82** N y O^+; Ne y N^{3-}; Ar y S^{2-}; Zn y As^{3+}; Cs^+ y Xe. **8.84** *a*) y *d*). **8.86** Gas amarillo verdoso: F_2; gas amarillo: Cl_2; líquido rojo: Br_2; sólido oscuro: I_2. **8.88** Flúor. **8.90** H^-. **8.92** Li_2O (básico); BeO (anfótero); B_2O_3 (ácido); CO_2 (ácido); N_2O_5 (ácido). **8.94** Forma iones H^+ y H^-; H^+ es un solo protón. **8.96** 0.65. **8.98** 79.9%. **8.100** 418 kJ/mol. Usar la longitud de onda máxima. **8.102** 7.28×10^3 kJ/mol. **8.104** X: Sn o Pb; Y: P; Z: metal alcalino. **8.106** 495.9 kJ/mol. **8.108** 343 nm (UV). **8.110** 604.3 kJ/mol. **8.112** K_2TiO_4. **8.114** $2K_2MnF_6 + 4SbF_5 \longrightarrow 4KSbF_6 + 2MnF_3 + F_2$. **8.116** N_2O (+1), NO (+2), N_2O_3 (+3), NO_2 y N_2O_4 (+4), N_2O_5 (+5). **8.118** Cuanto más grande sea la carga nuclear efectiva, más apretadamente se encontrarán sujetos los electrones. El radio atómico será pequeño y la energía de ionización será grande. **8.120** punto de fusión: 6.3°C; punto de ebullición: 74.9°C. **8.122** El calor generado a partir de la desintegración nuclear puede descomponer compuestos. **8.124** Ar: 39.95 uma; K: 39.10 uma. **8.126** Z = 119; $[Rn]7s^25f^{14}6d^{10}7p^68s^1$. **8.128** Grupo 2A. **8.130** *a*) SiH_4, GeH_4, SnH_4, PbH_4. *b*) RbH más ionico. *c*) $Ra + 2H_2O \longrightarrow Ra(OH)_2 + H_2$. *d*) Be. **8.132** Vea capítulo. **8.134** Carbono (diamante). **8.136** 419 nm. **8.138** La primera energía de ionización del He es menos del doble de la ionización del H debido a que el radio del He es mayor que el de H y el apantallamiento en He hace que Z_{efect} sea menor que 2. En He^+, no hay apantallamiento y la mayor atracción nuclear hace que la segunda ionización del He sea mayor que el doble de la energía de ionización de H. **8.140** Z_{efect}: Li (1.26); Na (1.84); K (2.26). Z_{efect}/n: Li (0.630); Na (0.613); K (0.565). Z_{efect} incrementa a medida que *n* aumenta. Así, Z_{efect}/n se mantiene muy constante.

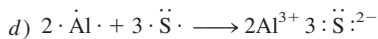
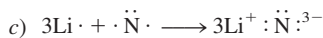
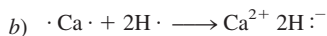
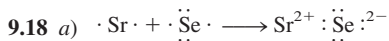
CAPÍTULO 9

9.16 *a*) RbI, yoduro de rubidio. *b*) Cs_2SO_4, sulfato de cesio. *c*) Sr_3N_2, nitruro de estroncio. *d*) Al_2S_3, sulfuro de aluminio.

9.18 *a*) $\cdot Sr \cdot + \cdot \ddot{Se} \cdot \longrightarrow Sr^{2+} :\ddot{Se}:^{2-}$

b) $\cdot Ca \cdot + 2H\cdot \longrightarrow Ca^{2+}\ 2H:^{-}$

c) $3Li\cdot + \cdot \dot{N} \cdot \longrightarrow 3Li^{+} :\ddot{N}:^{3-}$

d) $2\cdot \dot{Al} \cdot + 3\cdot \ddot{S} \cdot \longrightarrow 2Al^{3+}\ 3:\ddot{S}:^{2-}$

9.20 *a*) BF_3, covalente. Trifluoruro de boro. *b*) KBr, iónico. Bromuro de potasio. **9.26** 2195 kJ/mol. **9.36** C—H < Br—H < F—H < Li—Cl < Na—Cl < K—F. **9.38** Cl—Cl < Br—Cl < Si—C < Cs—F. **9.40** *a*) Covalente. *b*) Polar covalente. *c*) Iónico. *d*) Polar covalente.

9.44 *a*) :F̤̈—Ö̤—F̤̈: *b*) :F̤̈—N̈=N̈—F̤̈:

c) $H_3Si—SiH_3$ (H—Si—Si—H, con H arriba y abajo de cada Si) *d*) $^{-}$:Ö̤—H

e) H—C(H)(:Cl:)—C(=O:)—Ö̤:$^{-}$ *f*) H—C(H)(H)—N^{+}(H)(H)—H

9.46 *a*) $^{-}$:Ö̤—Ö̤:$^{-}$ *b*) $^{-}$:C≡C:$^{-}$

c) :N≡O:$^{+}$

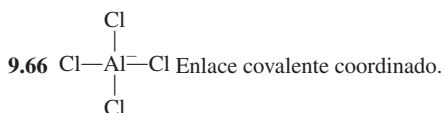
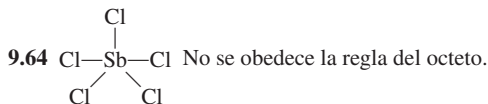
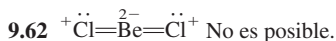
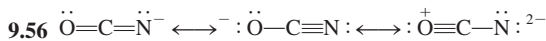
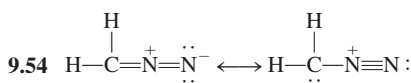
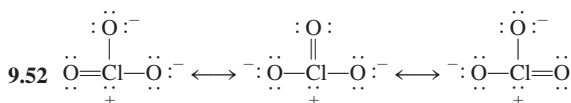
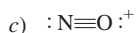
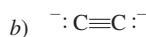
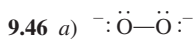
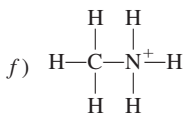
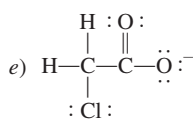
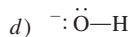
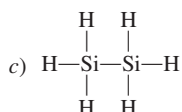
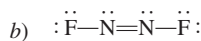
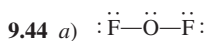
9.52 Ö̤=Cl^{+}(—Ö̤:$^{-}$)—Ö̤:$^{-}$ ⟷ $^{-}$:Ö̤—Cl^{+}(=Ö)—Ö̤:$^{-}$ ⟷ $^{-}$:Ö̤—Cl^{+}(—Ö̤:$^{-}$)=Ö̤

9.54 H—C(H)=N^{+}=N̈$^{-}$ ⟷ H—C̈(H)—N^{+}≡N:

9.56 Ö̤=C=N̈$^{-}$ ⟷ $^{-}$:Ö̤—C≡N: ⟷ :O^{+}≡C—N̤̈:$^{2-}$

9.62 $^{+}$C̈l=Be^{2-}=C̈l^{+} No es posible.

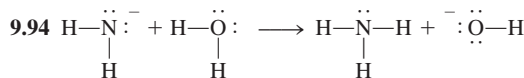
9.64 $SbCl_5$ (Cl—Sb—Cl, con Cl arriba y dos Cl abajo) No se obedece la regla del octeto.

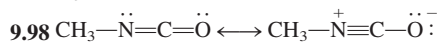
9.66 Cl—Al^{-}—Cl (con Cl arriba y abajo) Enlace covalente coordinado.

9.70 303.0 kJ/mol.

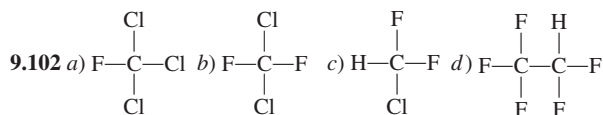
9.72 *a*) −2759 kJ/mol. *b*) −2855 kJ/mol. **9.74** Iónico: RbCl, KO_2; covalente: PF_5, BrF_3, CI_4. **9.76** Iónico: NaF, MgF_2, AlF_3; covalente: SiF_4, PF_5, SF_6, ClF_3. **9.78** KF: iónico, punto de fusión alto, soluble en agua, su fusión y disolución conducen la electricidad. C_6H_6: molécula discreta y covalente, punto de fusión bajo, insoluble en agua, no conduce la electricidad.

9.80 $^{-}$N̈=N^{+}=N̈$^{-}$ ⟷ :N≡N^{+}—N̤̈:$^{2-}$ ⟷ $^{2-}$:N̤̈—N^{+}≡N:

9.82 *a*) $AlCl_4^-$. *b*) AlF_6^{3-}. *c*) $AlCl_3$. **9.84** CF_2: viola la regla del octeto; LiO_2: energía reticular demasiado baja; $CsCl_2$: segunda energía de ionización demasiado alta para producir Cs^{2+}; PI_5: el átomo de I es demasiado voluminoso para encajar alrededor de P. **9.86** *a*) Falso. *b*) Verdadero. *c*) Falso. *d*) Falso. **9.88** −67 kJ/mol. **9.90** N_2. **9.92** NH_4^+ y CH_4; CO y N_2; $B_3N_3H_6$ y C_6H_6.

9.94 H—N̈:$^{-}$(H) + H—Ö:(H) ⟶ H—N̈(H)—H + $^{-}$:Ö̤—H

9.96 F_3^- viola la regla del octeto.

9.98 CH_3—N̈=C=Ö ⟷ CH_3—N^{+}≡C—Ö̤:$^{-}$

9.100 *c*) No hay enlace entre C y O. *d*) Grandes cargas formales.

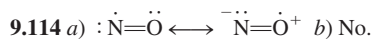
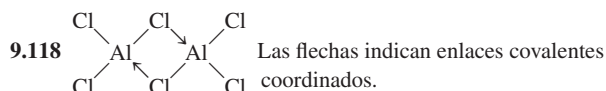
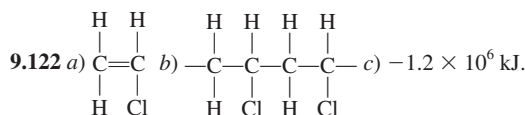
9.102 *a*) F—C(Cl)(Cl)—Cl *b*) F—C(Cl)(Cl)—F *c*) H—C(F)(Cl)—F *d*) F—C(F)(F)—C(H)(F)—F

9.104 *a*) −9.2 kJ/mol. *b*) −9.2 kJ/mol. **9.106** *a*) $^{-}$:C≡O:$^{+}$ *b*) :N≡O:$^{+}$ *c*) $^{-}$:C≡N: *d*) :N≡N: **9.108** Verdadero. **9.110** *a*) 114 kJ/mol. *b*) El electrón adicional incrementa la repulsión entre los átomos de F. **9.112** Par libre en C y carga formal negativa en C.

9.114 *a*) :N=Ö̤ ⟷ $^{-}$N̤̈=Ȯ̤$^{+}$ *b*) No.

9.116 Viola la regla del octeto.

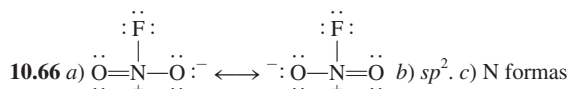
9.118 Al_2Cl_6 (dos Al unidos por dos Cl puente, cada Al con dos Cl terminales) Las flechas indican enlaces covalentes coordinados.

9.120 347 kJ/mol.

9.122 *a*) C(H)(H)=C(H)(Cl) *b*) —C(H)(H)—C(H)(Cl)—C(H)(H)—C(H)(Cl)— *c*) -1.2×10^6 kJ.

9.124 O: 3.16; F: 4.37; Cl: 3.48. **9.126** 1) El MgO sólido que contiene iones Mg^+ y O^- sería paramagnético. 2) La energía reticular sería parecida al NaCl (demasiado baja). **9.128** −629 kJ/mol. **9.130** 268 nm. **9.132** *a*) −1413.9 kJ/mol y −1937 kJ/mol. *b*) 162 L. *c*) 11.0 atm. **9.134** La repulsión entre los pares aislados de átomos adyacentes debilita el enlace. Hay dos pares solos en cada átomo de O en H_2O_2. La repulsión es la mayor; tiene la menor entalpía de enlace (aproximadamente 142 kJ/mol). Hay un solo par en cada átomo de N en N_2H_4; tiene la entalpía de enlace intermedia (alrededor de 193 kJ/mol). No hay pares aislados en los átomos C en C_2H_6; tiene la mayor entalpía de enlace (alrededor de 347 kJ/mol).

CAPÍTULO 10

10.8 *a*) Plana trigonal. *b*) Lineal. *c*) Tetraédrica. **10.10** *a*) Tetraédrica. *b*) Con forma de T. *c*) Angular. *d*) Plana trigonal. *e*) Tetraédrica. **10.12** *a*) Tetraédrica. *b*) Angular. *c*) Plana trigonal. *d*) Lineal. *e*) Plana cuadrada. *f*) Tetraédrica. *g*) Bipiramidal trigonal. *h*) Trigonal piramidal. *i*) Tetraédrica. **10.14** $SiCl_4$, CI_4, $CdCl_4^{2-}$.

10.20 La electronegatividad disminuye de F a I. **10.22** Más alta. **10.24** *b*) = *d*) < *c*) < *a*). **10.32** sp^3 para ambos. **10.34** B: sp^2 a sp^3; N: sigue sp^3. **10.36** De izquierda a derecha. *a*) sp^3. *b*) sp^3, sp^2, sp^2. *c*) sp^3, *sp*, *sp*, sp^3. *d*) sp^3, sp^2. *e*) sp^3, sp^2. **10.38** *sp*. **10.40** sp^3d. **10.42** 9 enlaces pi y 9 enlaces sigma. **10.44** IF_4^-. **10.50** Los espines de electrón deben aparearse en H_2. **10.52** $Li_2^- = Li_2^+ < Li_2$. **10.54** B_2^+. **10.56** La teoría MO predice que O_2 es paramagnético. **10.58** $O_2^{2-} < O_2^- < O_2 < O_2^+$. **10.60** B_2 contiene un enlace pi; C_2 contiene 2 enlaces pi. **10.64** El círculo presenta deslocalización electrónica.

10.66 *a*) $\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}{=}\underset{+}{\overset{\text{:}\ddot{\text{F}}\text{:}}{\overset{|}{\text{N}}}}{-}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}\text{:}^{-} \longleftrightarrow {}^{-}\text{:}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}{-}\underset{+}{\overset{\text{:}\ddot{\text{F}}\text{:}}{\overset{|}{\text{N}}}}{=}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}$ *b*) sp^2. *c*) N formas enlaces sigma con átomos de F y O. Hay un orbital molecular pi deslocalizado sobre los átomos de N y O. **10.68** sp^2. **10.70** Lineal. Medición de momento dipolar. **10.72** El gran tamaño de Si produce deficientes traslapes laterales de los orbitales *p* para formar enlaces pi. **10.74** XeF_3^+: en forma de T; XeF_5^+: piramidal cuadrada; SbF_6^-: octaédrica. **10.76** *a*) 180°. *b*) 120°. *c*) 109.5°. *d*) Aproximadamente 109.5°. *e*) 180°. *f*) Aproximadamente 120°. *g*) Aproximadamente 109.5º. *h*) 109.5º. **10.78** sp^3d. **10.80** ICl_2^- y $CdBr_2$. **10.82** *a*) sp^2. *b*) Molécula a la derecha. **10.84** El enlace pi en el *cis*-dicloroetileno impide la rotación. **10.86** O_3, CO, CO_2, NO_2, N_2O, CH_4, $CFCl_3$. **10.88** C: todos los átomos de C de un solo enlace son sp^3, los átomos de C de enlace doble son sp^2; N: los átomos de N de enlace sencillo son sp^3, los átomos de N que forman un enlace doble son sp^2, el átomo de N que forma dos enlaces dobles es *sp*. **10.90** Sí tiene orbitales 3*d*, así que se puede agregar agua a Si (expansión de nivel de valencia). **10.92** C: sp^2; N: el átomo de N que forma un enlace doble es sp^2, los otros son sp^3. **10.94** *a*) Utilizar un horno convencional. *b*) No. Las moléculas polares absorberían las microondas. *c*) Las moléculas de agua absorben parte de las microondas. **10.96** El pequeño tamaño de F produce un enlace más corto y una mayor repulsión del par libre. **10.98** 43.6%. **10.100** Segunda y tercera vibraciones. CO, NO_2, N_2O. **10.102** *a*) Las dos rotaciones de 90° se romperán y conformarán el enlace pi y convertirán el *cis*-dicloroetileno en *trans*-dicloroetileno. *b*) En enlace pi es más débil debido al menor alcance de los traslapes laterales de orbitales. *c*) 444 nm. **10.104** *a*) H_2. El electrón se elimina del orbital molecular de enlazamiento estable. *b*) N_2. Lo mismo que *a*). *c*) O. El orbital atómico en O es más estable que el orbital molecular de antienlace en O_2, *d*) El orbital atómico en F es más estable que el orbital molecular de antienlace en F_2. **10.106** *a*) $[Ne_2](\sigma_{3s})^2(\sigma^\star_{3s})^2(\pi_{3p_y})^2(\pi_{3p_z})^2(\pi_{3p_x})^2$. *b*) 3. *c*) Diamagnético. **10.108** Para todos los electrones a ser apareados en O_2 (vea tabla 10.5), la energía es necesaria para girar el espín de uno de los electrones en los orbitales moleculares de antienlace. Esta distribución es menos estable de acuerdo con la regla de Hund. **10.110** *a*) Plana y sin momento dipolo. *b*) 20 enlaces sigma y 6 enlaces pi. **10.112** La carga formal negativa se coloca en el carbono menos electronegativo, así que hay menor separación de carga y un momento dipolo menor. *b*) Tanto la estructura de Lewis como el tratamiento del orbital molecular predice un enlace triple. *c*) C. **10.114** O═C═C═C═O. La molécula es linear y no polar.

CAPÍTULO 11

11.8 Metano. **11.10** *a*) Fuerzas de dispersión. *b*) Fuerzas de dispersión y fuerzas dipolo-dipolo. *c*) Igual que *b*). *d*) Fuerzas de dispersión y ion-ion. *e*) Igual que *a*). **11.12** *e*). **11.14** Sólo el 1-butanol puede formar enlaces de hidrógeno. **11.16** *a*) Xe. *b*) CS_2. *c*) Cl_2. *d*) LiF. *e*) NH_3. **11.18** *a*) Enlace hidrógeno y fuerzas de dispersión. *b*) Fuerzas de dispersión. *c*) Fuerzas de dispersión. *d*) Enlace covalente. **11.20** El compuesto a la izquierda puede formar un enlace hidrógeno intramolecular**.** **11.32** Entre el etanol y el glicerol. **11.38** scc: 1; bcc: 2; fcc: 4. **11.40** 6.20×10^{23} átomos de Ba/mol. **11.42** 458 pm. **11.44** XY_3, **11.48** 0.220 nm. **11.52** Sólido molecular. **11.54** Sólidos moleculares: Se_8, HBr, CO_2, P_4O_6, SiH_4. Sólidos covalentes: Si, C. **11.56** Cada átomo de C en el diamante está enlazado covalentemente a otros cuatro átomos de C. El grafito tiene electrones deslocalizados en dos dimensiones. **11.78** 2.67×10^3 kJ. **11.80** 47.03 kJ/mol. **11.82** Congelamiento, sublimación. **11.84** Cuando el vapor se condensa a 100°C, libera calor igual al calor de vaporización. **11.86** 331 mmHg. **11.88** 75.9 kJ/mol. **11.92** En un principio, el hielo se derrite debido al incremento de la presión. Al hundirse el cable en el hielo, el agua por encima de él se congela. De esta forma, el cable se mueve a través del hielo sin cortarlo a la mitad. **11.94** *a*) El hielo se derrite. *b*) El vapor de agua se condensa en hielo. *c*) El agua hierve. **11.96** *d*). **11.98** Cristal covalente. **11.100** CCl_4. **11.102** 760 mmHg. **11.104** Éste es el punto crítico. **11.106** SiO_2 cristalino. **11.108** *a*), *b*), *d*). **11.110** 8.3×10^{-3} atm. **11.112** *a*) K_2S. *b*) Br_2.**11.114** SO_2. Es una molécula polar. **11.116** 62.4 kJ/mol. **11.118** Los iones más pequeños tienen mayores densidades de carga y un mayor grado de hidratación. **11.120** *a*) 30.7 kJ/mol. *b*) 192.5 kJ/mol. **11.122** *a*) Disminuye. *b*) Sin cambio. *c*) Sin cambio. **11.124** $CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$. Tres fases. **11.126** SiO_2 es un cristal covalente. CO_2 existe como moléculas discretas. **11.128** 66.8%. **11.130** scc: 52.4%; bcc: 68.0%; fcc: 74.0%. **11.132** 1.69 g/cm^3 **11.134** *a*) Dos (diamante/grafito/líquido y grafito/líquido/vapor). *b*) Diamante. *c*) Aplicar alta presión a alta temperatura. **11.136** Las moléculas en el bastón se mantienen juntas por fuerzas intermoleculares. **11.138** Cuando el filamento de tungsteno se calienta a una temperatura alta (ca. 3000°C), se sublima y se condensa en las paredes internas. El gas inerte presurizado de Ar retarda la sublimación. **11.140** Cuando el metano se quema en el aire, forma CO_2 y vapor de agua. Ésta se condensa afuera del vaso frío. **11.142** 6.019×10^{23} átomos de Fe/mol. **11.144** Na (186 pm y 0.965 g/cm^3). **11.146** *d*). **11.148** 0.833 g/L. El enlace del hidrógeno en la fase gaseosa.

CAPÍTULO 12

12.10 El ciclohexano no puede formar enlaces de hidrógeno. **12.12** Las cadenas más largas se vuelven más no polares. **12.16** *a*) 25.9 g. *b*) 1.72×10^3 g. **12.18** *a*) 2.68 *m*. *b*) 7.82 *m*. **12.20** 0.010 ***m*****.** **12.22** 5.0×10^2 *m*; 18.3 *M*. **12.24** *a*) 2.41 *m*. *b*) 2.13 *M*. *c*) 0.0587 L. **12.28** 45.9 g. **12.36** La presión del CO_2 es mayor en la parte inferior de la mina. **12.38** 0.28 L. **12.50** 1.3×10^3 g. **12.52** Etanol: 30.0 mmHg; 1-propanol: 26.3 mmHg. **12.54** 128 g. **12.56** 0.59 *m*. **12.58** 120 g/mol. $C_4H_8O_4$. **12.60** −8.6°C. **12.62** 4.3×10^2 g/mol. $C_{24}H_{20}P_4$. **12.64** 1.75×10^4 g/mol. **12.66** 343 g/mol. **12.70** Punto de ebullición, presión de vapor, presión osmótica. **12.72** 0.50 *m* glucosa > 0.50 *m* ácido acético > 0.50 *m* HCl. **12.74** 0.9420 *m*. **12.76** 7.6 atm. **12.78** 1.6 atm. **12.82** 3.5 atm. **12.84** *a*) 104 mmHg. *b*) 116 mmHg. **12.86** 2.95×10^3 g/mol. **12.88** No. **12.90** El $AlCl_3$ se disocia en Al^{3+} y 3 iones Cl^-. **12.92** NaCl: 143.8 g; $MgCl_2$: 5.14 g: Na_2SO_4: 7.25 g; $CaCl_2$: 1.11 g: KCl: 0.67 g: $NaHCO_3$: 0.17 g. **12.94** La masa molar en B (248 g/mol) es dos veces más grande que en A (124 g/mol). Un proceso de dimerización. **12.96** *a*) Último alcohol. *b*) Metanol. *c*) Último alcohol. **12.98** I_2-agua: dipolo débil-dipolo inducido; I_3^--agua: interacción ion-dipolo favorable. **12.100** *a*) La misma disolución de NaCl en ambos lados. *b*) Sólo el agua se movería de izquierda a

derecha. *c*) Ósmosis normal. **12.102** 12.3 *M*. **12.104** 14.2%. **12.106** *a*) Disminuye con la energía reticular. *b*) Aumenta con la polaridad del solvente. *c*) Aumenta con la entalpía de hidratación. **12.108** 1.80 g/mL. 5.0×10^2 *m*. **12.110** 0.815.**12.112** El NH_3 puede formar enlaces de hidrógeno con el agua. **12.114** 3%. **12.116** 1.2×10^2 g/mol. Forma un dímero en el benceno. **12.118** *a*) 1.1 *m*. *b*) La proteína impide la formación de cristales de hielo. **12.120** Se debe a los minerales precipitados que refractan la luz y crean una apariencia opaca. **12.122** 1.9 *m*. **12.124** *a*) $X_A = 0.524$, $X_B = 0.476$. *b*) A: 50 mmHg; B: 20 mmHg. *c*) $X_A = 0.71$, $X_B = 0.29$. $P_A = 67$ mmHg. $P_B = 12$ mmHg. **12.126** 2.7×10^{-3}. **12.128** De $n = kP$ y $PV = nRT$, se muestra que $V = kRT$. **12.130** −0.737°C. **12.132** Los grupos polares (C═O) pueden enlazarse a los iones K^+. El exterior es no polar (debido a los grupos —CH_3), lo cual permite que la molécula pase por las membranas celulares que contienen lípidos no polares.

CAPÍTULO 13

13.6 *a*) $\text{velocidad} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t}$.

b) $\text{velocidad} = -\frac{1}{4}\frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t} = -\frac{1}{5}\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{4}\frac{\Delta[NO]}{\Delta t} = \frac{1}{4}\frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t}$.

13.8 *a*) 0.049 *M*/s. *b*) −0.025 *M*/s. **13.14** 2.4×10^{-4} *M*/s. **13.16** *a*) Tercer orden. *b*) 0.38 *M*/s. **13.18** *a*) 0.046 s^{-1}. *b*) 0.13/*M*. **13.20** Primer orden. 1.08×10^{-3} s^{-1}. **13.26** *a*) 0.0198 s^{-1}. *b*) 151 s. **13.28** 3.6 s. **13.30** *a*) Las velocidades relativas para *i*), *ii*) e *iii*) son 4:3:6. *b*) Las velocidades relativas no se verían afectadas, pero cada una de las velocidades absolutas disminuiría 50%. *c*) Las vidas medias relativas son 1:1:1. **13.38** 135 kJ/mol. **13.40** 644 K. **13.42** 51.0 kJ/mol. **13.52** *a*) velocidad $= k[X_2][Y]$. *b*) La reacción es de orden cero en Z. *c*) $X_2 + Y \longrightarrow XY + X$ (lenta). $X + Z \longrightarrow XZ$ (rápida). **13.54** Mecanismo I. **13.62** velocidad $= (k_1k_2/k_{-1})[E][S]$ **13.64** Ésta es una reacción de primer orden. La constante de velocidad es de 0.046 min^{-1}. **13.66** Temperatura, energía de activación, concentración de reactivos, catalizador. **13.68** 22.6 cm^2; 44.9 cm^2. La gran área superficial del polvo de granos puede originar una violenta explosión. **13.70** *a*) Tercer orden. *b*) $0.38/M^2 \cdot s$. *c*) $H_2 + 2NO \longrightarrow N_2 + H_2O + O$ (lenta); $O + H_2 \longrightarrow H_2O$ (rápida). **13.72** El agua está presente en exceso, así que su concentración no cambia de manera perceptible. **13.74** $10.7/M \cdot s$. **13.76** 2.63 atm. **13.78** M^{-2} s^{-1}. **13.80** 56.4 min. **13.82** *b*), *d*), *e*). **13.84** 9.8×10^{-4}. **13.86** *a*) Aumenta. *b*) Disminuye. *c*) Disminuye. *d*) Aumenta. **13.88** 0.0896 min^{-1}. **13.90** 1.12×10^3 min. **13.92** *a*) I_2 absorbe luz visible para formar átomos de I. *b*) La luz UV es necesaria para disociar el H_2. **13.94** *a*) velocidad $= k[X][Y]^2$. *b*) $1.9 \times 10^{-2}/M^2 \cdot s$. **13.96** Segundo orden. $2.4 \times 10^7/M \cdot s$. **13.98** Porque el motor está relativamente frío, por lo tanto los gases del tubo de escape no reaccionarán completamente con el convertidor catalítico. **13.100** $H_2(g) + ICl(g) \longrightarrow HCl(g) + HI(g)$ lenta. $HI(g) + ICl(g) \longrightarrow HCl(g) + I_2(g)$ rápida. **13.102** 5.7×10^5 años. **13.104** *a*) Mn^{2+}; Mn^{3+}; primer paso. *b*) Sin el catalizador, la reacción sería termolecular. *c*) Homogénea. **13.106** 0.45 atm. **13.108** *a*) $k_1[A] - k_2[B]$. *b*) $[B] = k_1/k_2)[A]$. **13.110** *a*) 2.47×10^{-2} $años^{-1}$. *b*) 9.8×10^{-4}. *c*) 186 años. **13.112** *a*) 3. *b*) 2. *c*) $C \longrightarrow D$. *d*) Exotérmica. **13.114** 1.8×10^3 K. **13.116** *a*) 2.5×10^{-5} *M*/s. *b*) Igual que en *a*). *c*) 8.3×10^{-6} *M*. **13.120** *a*) 1.13×10^{-3} *M*/min. *b*) 6.83×10^{-4} *M*/min. 8.8×10^{-3} *M*. **13.122** Segundo orden. $0.42/M \cdot min$. **13.124** 60% de incremento. El resultado muestra el efecto profundo de una dependencia exponencial. **13.126** 2.6×10^{-4} *M*/s. **13.128** 404 kJ/mol.

CAPÍTULO 14

14.14 *a*) $A + C \rightleftharpoons AC$. *b*) $A + D \rightleftharpoons AD$. **14.16** 1.08×10^7. **14.18** 3.5×10^{-7}. **14.20** *a*) 0.082. *b*) 0.29. **14.22** 0.105; 0.105; 2.05×10^{-3}. **14.24** 7.09×10^{-3}. **14.26** 3.3. **14.28** 3.53×10^{-2}. **14.30** 4.0×10^{-6}. **14.32** 5.6×10^{23}. **14.36** $0.64/M^2 \cdot s$. **14.40** $[NH_3]$ aumentará y $[N_2]$ y $[H_2]$ disminuirán. **14.42** NO: 0.50 atm; NO_2: 0.020 atm. **14.44** $[I] = 8.58 \times 10^{-4}$ *M*; $[I_2] = 0.0194$ *M*.; $[I_2] = 0.0194$ *M*. **14.46** *a*) 0.52. *b*) $[CO_2] = 0.48$ *M*, $[H_2] = 0.020$ *M*, $[CO] = 0.075$ *M*, $[H_2O] = 0.065$ *M*. **14.48** $[H_2] = [CO_2] = 0.05$ *M*, $[H_2O] = [CO] = 0.11$ *M*. **14.54** *a*) Desplazamiento de la posición de equilibrio hacia la derecha. *b*) Sin efecto. *c*) Sin efecto. **14.56** *a*) Sin efecto. *b*) Sin efecto. *c*) Desplazamiento de la posición de equilibrio hacia la izquierda. *d*) Sin efecto. *e*) Hacia la izquierda. **14.58** *a*) Hacia la derecha. *b*) Hacia la izquierda. *c*) Hacia la derecha. *d*) Hacia la izquierda. *e*) Sin efecto. **14.60** Sin cambio. **14.62** *a*) Se formará más CO_2. *b*) Sin cambio. *c*) Sin cambio. *d*) Una parte de CO_2 se combinará con CaO para formar $CaCO_3$. *e*) Una parte de CO_2 reaccionará con NaOH, así que el equilibrio se desplazará hacia la derecha. *f*) El HCl reacciona con $CaCO_3$ para producir CO_2. El equilibrio se desplazará hacia la izquierda. *g*) El equilibrio se desplazará hacia la derecha. **14.64** *a*) NO: 0.24 atm; Cl_2: 0.12 atm. *b*) 0.017. **14.66** *a*) Sin efecto. *b*) Se formará más CO_2 y H_2O. **14.68** *a*) 8×10^{-44}. *b*) La reacción tiene una energía de activación muy grande. **14.70** *a*) 1.7. *b*) A: 0.69 atm, B: 0.81 atm. **14.72** 1.5×10^5. **14.74** H_2: 0.28 atm, Cl_2: 0.049 atm, HCl: 1.67 atm. **14.76** 5.0×10^1 atm. **14.78** 3.84×10^{-2}. **14.80** 3.13. **14.82** N_2: 0.860 atm; H_2: 0.366 atm; NH_3: 4.40×10^{-3} atm. **14.84** *a*) 1.16. *b*) 53.7%. **14.86** *a*) 0.49 atm. *b*) 0.23. *c*) 0.037. *d*) Mayor que 0.037 mol. **14.88** $[H_2] = 0.070$ *M*, $[I_2] = 0.182$ *M*, $[HI] = 0.825$ *M*. **14.90** *c*). **14.92** *a*) 4.2×10^{-4}. *b*) 0.83. *c*) 1.1. *d*) En *b*): 2.3×10^3; en *c*): 0.021. **14.94** 0.0231; 9.60×10^{-4}. **14.96** NO_2: 1.2 atm; N_2O_4: 0.12 atm. $K_P = 12$. **14.98** *a*) El equilibrio se desplazará hacia la derecha. *b*) Hacia la derecha. *c*) Sin cambio. *d*) Sin cambio. *e*) Sin cambio. *f*) Hacia la izquierda. **14.100** NO_2: 0.100 atm; N_2O_4: 0.09 atm. **14.102** *a*) 1.03 atm. *b*) 0.39 atm. *c*) 1.67 atm. *d*) 0.620. **14.104** 22 mg/m^3. Sí. **14.106** Equilibrio dinámico temporal entre los cubos de hielo derretido y el congelamiento del agua entre los cubos de hielo. **14.108** $[NH_3] = 0.042$ *M*, $[N_2] = 0.086$ *M*, $[H_2] = 0.26$ *M*. **14.110** 1.3 atm. **14.112** −115 kJ/mol. **14.114** SO_2: 2.71 atm; Cl_2: 2.71 atm; SO_2Cl_2: 3.58 atm. **14.116** 4.0. **14.118** *a*) La gráfica se curva hacia una presión mayor a valores bajos de $1/V$. *b*) La gráfica se curva hacia un volumen mayor conforme *T* aumenta.

CAPÍTULO 15

15.4 *a*) NO_2^-. *b*) HSO_4^-. *c*) HS^-. *d*) CN^-. *e*) $HCOO^-$. **15.6** *a*) H_2S. *b*) H_2CO_3. *c*) HCO_3^-. *d*) H_3PO_4. *e*) $H_2PO_4^-$. *f*) HPO_4^{2-}. *g*) H_2SO_4. *h*) HSO_4^-. *i*) HSO_3^-. **15.8** *a*) CH_2ClCOO^-. *b*) IO_4^-. *c*) $H_2PO_4^-$. *d*) HPO_4^{2-}. *e*) PO_4^{3-}. *f*) HSO_4^-. *g*) SO_4^{2-}. *h*) IO_3^-. *i*) SO_3^{2-}. *j*) NH_3. *k*) HS^-. *l*) S^{2-}. *m*) OCl^-. **15.16** 1.6×10^{-14} *M*. **15.18** *a*) 10.74. *b*) 3.28. **15.20** *a*) 6.3×10^{-6} *M*. *b*) 1.0×10^{-16} *M*. *c*) 2.7×10^{-6} *M*. **15.22** *a*) Ácido. *b*) Neutro. *c*) Básico. **15.24** 1.98×10^{-3} mol. 0.444. **15.26** 0.118. **15.32** (1) c. (2) b y d. **15.34** *a*) Fuerte. *b*) Débil. *c*) Débil. *d*) Débil. *e*) Fuerte. **15.36** *b*) y *c*). **15.38** No. **15.44** $[H^+] = [CH_3COO^-] = 5.8 \times 10^{-4}$ *M*, $[CH_3COOH] = 0.0181$ *M*. **15.46** 2.3×10^{-3} *M*. **15.48** *a*) 3.5%. *b*) 33%. *c*) 79%. El porcentaje de ionización se incrementa con la dilución. **15.50** *a*) 3.9%. *b*) 0.30%.**15.54** 7.1×10^{-7}. **15.56** 1.5%. **15.62** HCl: 1.40; H_2SO_4: 1.31. **15.64** $[H^+] = [HCO_3^-] = 1.0 \times 10^{-4}$ *M*, $[CO_3^{2-}] = 4.8 \times 10^{-11}$ *M*. **15.68** *a*) $H_2SO_4 > H_2SeO_4$. *b*) $H_3PO_4 > H_3AsO_4$. **15.70** La base conjugada del fenol

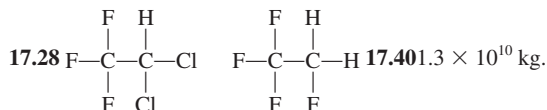
puede estabilizarse mediante resonancia. **15.76** *a*) Neutra. *b*) Básica. *c*) Ácida. *d*) Ácida. **15.78** HZ < HY < HX. **15.80** 4.82. **15.82** Básica. **15.86** *a*) Al_2O_3 < BaO < K_2O. *b*) CrO_3 < Cr_2O_3 < CrO. **15.88** $Al(OH)_3 + OH^- \longrightarrow Al(OH)_4^-$; reacción ácido-base de Lewis. **15.92** El $AlCl_3$ es el ácido de Lewis, el Cl^- es la base de Lewis. **15.94** CO_2 y BF_3. **15.96** 0.106 L. **15.98** No. **15.100** No, el volumen es el mismo. **15.102** CrO es básico y CrO_3 es ácido. **15.104** 4.0×10^{-2}. **15.106** 7.00. **15.108** NH_3. **15.110** *a*) 7.43. *b*) pD < 7.43. *c*) pD + pOD = 14.87. **15.112** 1.79. **15.114** F^- reacciona con HF para formar HF_2^-, por tanto, desplaza la ionización del HF hacia la derecha. **15.116** *b*) 6.80. **15.118** $[H^+] = [H_2PO_4^-] = 0.0239\ M$, $[H_3PO_4] = 0.076\ M$, $[HPO_4^{2-}] = 6.2 \times 10^{-8}\ M$, $[PO_4^{3-}] = 1.2 \times 10^{-18}\ M$. **15.120** $[Na^+] = 0.200\ M$, $[HCO_3^-] = [OH^-] = 4.6 \times 10^{-3}\ M$, $[H_2CO_3] = 2.4 \times 10^{-8}\ M$, $[H^+] = 2.2 \times 10^{-12}\ M$. **15.122** Los iones H^+ convierten CN^- en HCN, el cual se escapa como un gas. **15.124** 0.25 g. **15.126** -0.20. **15.128** *a*) El equilibrio se desplazará hacia la derecha. *b*) Hacia la izquierda. *c*) Sin efecto. *d*) Hacia la derecha. **15.130** Las aminas se convierten en sus sales RNH_3^+. **15.132** 1.4×10^{-4}. **15.134** 4.40. **15.136** En un medio básico, la sal de amonia se convierte en amoniaco de olor irritante. **15.138** *c*). **15.140** 21 mL. **15.142** HX es el ácido más fuerte. **15.144** Mg. **15.146** 1.57. $[CN^-] = 1.8 \times 10^{-8}\ M$ en HF 1.00 *M* y $2.2 \times 10^{-5}\ M$ en HCN 1.00 *M*. HF es un ácido más fuerte que el HCN. **15.148** 6.02. **15.150** 1.18.

CAPÍTULO 16

16.6 *a*) 11.28. *b*) 9.08. **16.10** *a*), *b*) y c). **16.12** 4.74 para ambas. *a*) Es más efectiva debido a que tiene una concentración más alta. **16.14** 7.03. **16.16** 10. Más efectivo contra el ácido. **16.18** *a*) 4.82. *b*) 4.64. **16.20** HC. **16.22** l) *a*): 5.10. *b*): 4.82. *c*): 5.22. *d*): 5.00. 2) 4.90. 3) 5.22. **16.26** 90.1 g/mol. **16.28** 0.467 *M*. **16.30** $[H^+] = 3.0 \times 10^{-13}\ M$, $[OH^-] = 0.0335\ M$, $[Na^+] = 0.0835\ M$, $[CH_3COO^-] = 0.0500\ M$, $[CH_3COOH] = 8.4 \times 10^{-10}\ M$. **16.32** 8.23. **16.34** *a*) 11.36. *b*) 9.55. *c*) 8.95. *d*) 5.19. *e*) 1.70. **16.36** (1) *c*). (2) *a*). (3) *d*). (4) *b*). PH < 7 en el punto de equivalencia. **16.40** CO_2 se disuelve en agua para formar H_2CO_3, el cual neutraliza al NaOH. **16.42** 5.70. **16.50** *a*) 7.8×10^{-10}. *b*) 1.8×10^{-18}. **16.52** 1.80×10^{-10}. **16.54** $2.2 \times 10^{-4}\ M$. **16.56** 2.3×10^{-9}. **16.58** $[Na^+] = 0.045\ M$, $[NO_3^-] = 0.076\ M$, $[Sr^{2+}] = 0.016\ M$, $[F^-] = 1.1 \times 10^{-4}\ M$. **16.60** pH es mayor que 2.68 y menor que 8.11. **16.64** *a*) 0.013 *M*. *b*) $2.2 \times 10^{-4}\ M$. *c*) $3.3 \times 10^{-3}\ M$. **16.66** *a*) $1.0 \times 10^{-5}\ M$. *b*) $1.1 \times 10^{-10}\ M$. **16.68** *b*), *c*), *d*) y *e*). **16.70** *a*) 0.016 *M*. *b*) $1.6 \times 10^{-6}\ M$. **16.72** Sí. **16.76** $[Cd^{2+}] = 1.1 \times 10^{-18}\ M$, $[Cd(CN)_4^{2-}] = 4.2 \times 10^{-3}\ M$, $[CN^-] = 0.48\ M$. **16.78** $3.5 \times 10^{-5}\ M$. **16.80** *a*) $Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_4^{2+}$. *b*) $Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-$. *c*) $Hg^{2+} + 4Cl^- \rightleftharpoons HgCl_4^{2-}$. **16.84** 0.011 *M*. **16.86** Usar los iones Cl^- o la prueba de la llama. **16.88** De 2.51 a 4.41. **16.90** 1.28 *M*. **16.92** $[H^+] = 3.0 \times 10^{-13}\ M$, $[OH^-] = 0.0335\ M$, $[HCOO^-] = 0.0500\ M$, $[HCOOH] = 8.8 \times 10^{-11}\ M$, $[Na^+] = 0.0835\ M$. **16.94** 9.97 g. pH = 13.04. **16.96** 6.0×10^3. **16.98** 0.036 g/L. **16.100** *a*) 1.37. *b*) 5.97. *c*) 10.24. **16.102** El precipitado original fue HgI_2. En presencia de exceso de KI, se redisuelve como HgI_4^{2-}. **16.104** 7.82 − 10.38. **16.106** *a*) 3.60. *b*) 9.69. *c*) 6.07. **16.108** *a*) $MCO_3 + 2HCl \longrightarrow MCl_2 + H_2O + CO_2$. $HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$. *b*) 197 g/mol. Ba. **16.110** 2. **16.112** *a*) 12.6. *b*) $8.8 \times 10^{-6}\ M$. **16.114** *a*) Sulfato. *b*) Sulfuro. *c*) Yoduro. **16.116** Son insolubles. **16.118** Los fenoles ionizados tienen un color oscuro. Los iones H^+ del jugo de limón desplazan el equilibro hacia el ácido de color claro. **16.120** Sí. **16.122** *c*). **16.124** *a*) $1.7 \times 10^{-7}\ M$. *b*) $MgCO_3$ es más soluble que $CaCO_3$. *c*) 12.40. *d*) $1.9 \times 10^{-8}\ M$. *e*) Ca^{2+} debido a que está presente en cantidad mayor. **16.126** pH = 1.0, completamente protonada: pH = 7.0, iónica dipolar; pH = 12.0, completamente ionizada. **16.128** *a*) 8.4 mL. *b*) 12.5 mL. *c*) 27.0 mL. **16.130** *a*) 4.74 antes y después de la dilución. *b*) 2.52 antes y 3.02 después de la dilución. **16.132** 4.75. **16.134** *a*) Ascender de izquierda a derecha; H_2A/HA^-; HA^-; HA^-/A^{2-}; A^{2-}; A^{2-}/OH^-. *b*) $pK_{a1} \approx 4.8$. $pK_{a2} \approx 9.0$.

CAPÍTULO 17

17.6 3.3×10^{-4} atm. **17.8** N_2: 3.96×10^{18} kg; O_2: 1.22×10^{18} kg; CO_2: 2.63×10^{15} kg. **17.12** 3.57×10^{-19} J. **17.22** 5.2×10^6 kg. 5.6×10^{14} kJ. **17.24** La longitud de onda no es lo suficientemente pequeña. **17.26** 434 nm. En ambas.

```
         F   H              F   H
         |   |              |   |
17.28 F—C—C—Cl        F—C—C—H   17.40 1.3 × 10^10 kg.
         |   |              |   |
         F   Cl             F   F
```

17.42 El etano y propano son gases de invernadero. **17.50** 4.34. **17.58** 1.2×10^{-11} *M*/s. **17.60** *b*). **17.66** 0.12%. **17.68** Endotérmica. **17.70** O_2. **17.72** 5.72. **17.74** 394 nm. **17.76** Tiene una energía de activación alta. **17.78** El tamaño en los tres anillos está relacionado con el contenido de CO_2. La edad del CO_2 en el hielo se puede determinar mediante datación de radiocarbono. **17.80** 165 kJ/mol. **17.82** 5.1×10^{20} fotones. **17.84** *a*) 62.6 kJ/mol. *b*) 38 min. **17.86** 5.6×10^{23}.

CAPÍTULO 18

18.6 *a*) 0.25. *b*) 8×10^{-31}. *c*) ≈ 0. Para un sistema macroscópico la probabilidad de que todas las moléculas se encuentren en un bulbo es prácticamente cero. **18.10** *c*) < *d*) < *e*) < *a*) < *b*). Los sólidos tienen entropías menores que los gases. Estructuras más complejas tienen entropías más altas. **18.12** *a*) 47.5 J/K · mol. *b*) −12.5 J/K · mol. *c*) −242.8 J/K · mol. **18.14** *a*) $\Delta S < 0$. *b*) $\Delta S > 0$. *c*) $\Delta S > 0$. *d*) $\Delta S < 0$. **18.18** *a*) −1139 kJ/mol. *b*) −140.0 kJ/mol. *c*) −2935.0 kJ/mol. **18.20** *a*) A todas las temperaturas. *b*) Por debajo de 111 K. **18.24** 8.0×10^1 kJ/mol. **18.26** 4.572×10^2 kJ/mol. 7.2×10^{-81}. **18.28** *a*) −24.6 kJ/mol. *b*) −1.33 kJ/mol. **18.30** −341 kJ/mol. **18.32** −2.87 kJ/mol. El proceso tiene una energía de activación alta. **18.36** 1×10^3 glucosa + ATP $\longrightarrow$ glucosa 6-fosfato + ADP. **18.38** *a*) 0. *b*) 4.0×10^4 J/mol. *c*) -3.2×10^4 J/mol. *d*) 6.4×10^4 J/mol. **18.40** *a*) Ninguna reacción es posible debido a que $\Delta G > 0$. *b*) La reacción tiene una energía de activación muy grande. *c*) Los reactivos y productos ya están en sus concentraciones de equilibrio. **18.42** En todos los casos $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$. $\Delta G < 0$ para *a*), = 0 para *b*), y > 0 para *c*). **18.44** $\Delta S > 0$. **18.46** *a*) La mayoría de los líquidos tienen una estructura similar, de manera que los cambios en la entropía de líquido a vapor son similares. *b*) El valor de ΔS_{vap} es mayor para el etanol y el agua debido a la unión del hidrógeno (hay menos microestados en esos líquidos). **18.48** *a*) $2CO + 2NO \longrightarrow 2CO_2 + N_2$. *b*) Agente oxidante: NO; agente reductor: CO. *c*) 3×10^{120}. *d*) 1.2×10^{18}. De izquierda a derecha. *e*) No. **18.50** 2.6×10^{-9}. **18.52** 976 K. **18.54** $\Delta S < 0$; $\Delta H < 0$. **18.56** 55 J/K · mol. **18.58** El incremento en la entropía de los alrededores compensa la disminución de la entropía del sistema. **18.60** 56 J/K. **18.62** 4.5×10^5. **18.64** 4.8×10^{-75} atm. **18.66** *a*) Verdadero. *b*) Verdadero. *c*) Falso. **18.68** C + CuO $\rightleftharpoons$ CO + Cu. 6.1. **18.70** 673.2 K. **18.72** *a*) 7.6×10^{14}. *b*) 4.1×10^{-12}. **18.74** *a*) Una reacción de dismutación inversa. *b*) 8.2×10^{15}. Sí, una K grande hace eficiente este proceso. *c*) Menos efectivo. **18.76** 1.8×10^{70}. La reacción tiene una energía de activación grande. **18.78** Calentar la mena sola no es un proceso factible. −214.3 kJ/mol. **18.80** K_p = 36.981 K. No. **18.82** Porcentajes

de moles: butano = 30%; isobutano = 70%. Sí. **18.84** X_{CO} = 0.45; X_{CO_2} = 0.55. Usar valores de ΔG°_f a 25°C para 900°C. **18.86** 617 J/K. **18.88** 3×10^{-13} s. **18.90** $\Delta S_{sist} = -327$ J/K · mol, ΔS_{alred} = 1918 J/K · mol, ΔS_{univ} = 1591 J/K · mol. **18.92** *q*, *w*. **18.94** $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$, $\Delta G < 0$. **18.96** *a*) 5.76 J/K · mol. *b*) La orientación no es totalmente aleatoria. **18.98** ΔH° = 33.89 kJ/mol; ΔS° = 96.4 J/K · mol; ΔG° = 5.2 kJ/mol. Este es un proceso de líquido endotérmico a vapor, así que tanto ΔH° como ΔS° son positivos. ΔG° es positivo debido a que la temperatura está por debajo del punto de ebullición del benceno (80.1°C). **18.100** ΔG° = 62.5 kJ/mol; ΔH° = 157.8 kJ/mol; ΔS° = 109 J/K · mol. **18.102** (1) *c*). (2) *a*). (3) *b*).

CAPÍTULO 19

19.2 *a*) $Mn^{2+} + H_2O_2 + 2OH^- \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O$. *b*) $2Bi(OH)_3 + 3SnO_2^{2-} \longrightarrow 2Bi + 3H_2O + 3SnO_3^{2-}$. *c*) $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 3C_2O_4^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 6CO_2 + 7H_2O$. *d*) $2Cl^- + 2ClO_3^- + 4H^+ \longrightarrow Cl_2 + 2ClO_2 + 2H_2O$. **19.12** 2.46 V. $Al + 3Ag^+ \longrightarrow 3Ag + Al^{3+}$. **19.14** $Cl_2(g)$ y MnO_4^- (*ac*). **19.16** Sólo *a*) y *d*) son espontáneas. **19.18** *a*) Li. *b*) H_2. *c*) Fe^{2+}. *d*) Br^-. **19.22** 0.368 V. **19.24** *a*) −432 kJ/mol, 5×10^{75}. *b*) −104 kJ/mol, 2×10^{18}. *c*) −178 kJ/mol, 1×10^{31}. *d*) -1.27×10^3 kJ/mol, 8×10^{211}. **19.26** 0.37 V, −36 kJ/mol, 2×10^6. **19.30** *a*) 2.23 V, 2.23 V, −430 kJ/mol. *b*) 0.02 V, 0.04 V, −23 kJ/mol. **19.32** 0.083 V. **19.34** 0.010 V. **19.38** 1.09 V. **19.46** *b*) 0.64 g. **19.48** *a*) $\$2.10 \times 10^3$. *b*) $\$2.46 \times 10^3$. *c*) $\$4.70 \times 10^3$. **19.50** *a*) 0.14 mol. *b*) 0.121 mol. *c*) 0.10 mol. **19.52** *a*) $Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$. *b*) $2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$. *c*) 6.0×10^2 C. **19.54** *a*) 0.589 Cu. *b*) 0.133 A. **19.56** 2.3 h. **19.58** 9.66×10^4 C. **19.60** 0.0710 moles. **19.62** 0.156 *M*. $Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$. **19.64** 45.1%. **19.66** *a*) $2MnO_4^- + 16H^+ + 5C_2O_4^{2-} \longrightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$. *b*) 5.40%. **19.68** 0.231 mg Ca^{2+}/mL sangre. **19.70** *a*) 0.80 V. *b*) $2Ag^+ + H_2 \longrightarrow 2Ag + 2H^+$. *c*) *i*) 0.92 V. *ii*) 1.10 V. *d*) La celda opera como medidor de pH. **19.72** Gas flúor reacciona con agua. **19.74** 2.5×10^2 h. **19.76** Hg_2^{2+}. **19.78** $[Mg^{2+}]$ = 0.0500 *M*, $[Ag^+] = 7 \times 10^{-55}$ *M*, 1.44 g. **19.80** *a*) 0.206 L H_2. *b*) 6.09×10^{23}/mol e^-. **19.82** *a*) −1356.8 kJ/mol. *b*) 1.17 V. **19.84** +3. **19.86** 6.8 kJ/mol, 0.064. **19.88** 1.4 A. **19.90** +4. **19.92** 1.60×10^{-19} C/e^-. **19.94** Una celda hecha de Li^+/Li y F_2/F^- da el máximo voltaje de 5.92 V. Los agentes reactivos oxidantes y reductores son difíciles de manejar. **19.96** 2×10^{20}. **19.98** *a*) El valor de E° para X es negativo; el valor de E° para Y es positivo. *b*) 0.59 V. **19.100** *a*) El potencial de reducción de O_2 es insuficiente para oxidar el oro. *b*) Sí. *c*) $2Au + 3F_2 \longrightarrow 2AuF_3$. **19.102** $[Fe^{2+}]$ = 0.0920 *M*, $[Fe^{3+}]$ = 0.0680 *M*. **19.104** E° = 1.09 V. Espontánea. **19.106** *a*) Sin cambio. *b*) Sin cambio. *c*) Al cuadrado. *d*) Duplicada. *e*) Duplicada. **19.108** Más fuerte. **19.110** 4.4×10^2 atm. **19.112** *a*) $Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$; $\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \longrightarrow O^{2-}$. 1.65 V. *b*) 1.63 V. *c*) 4.87×10^3 kJ/kg. *d*) 62 L. **19.114** −3.05 V. **19.116** 1×10^{-14}. **19.118** *b*) 104 A · h. La concentración de H_2SO_4 se mantiene en descenso. *c*) 2.01 V; -3.88×10^2 kJ/mol. **19.120** \$217. **19.122** −0.037 V. **19.124** 2×10^{37}. **19.126** 5 moles de ATP. **19.128** Sí. Al calentar uno de los electrodos es posible generar una fem pequeña, puesto que E° depende de la temperatura.

CAPÍTULO 20

20.12 111 h. **20.14** El tostado del sulfuro seguido por la reducción del óxido con coque o monóxido de carbono. **20.16** *a*) 8.9×10^{12} cm³. *b*) 4.0×10^8 kg. **20.18** El hierro no necesita producirse electrolíticamente. **20.28** *a*) $2Na + 2H_2O \longrightarrow 2NaOH + H_2$. *b*) $2NaOH + CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O$. *c*) $Na_2CO_3 + 2HCl \longrightarrow 2NaCl + CO_2 + H_2O$. *d*) $NaHCO_3 + HCl \longrightarrow NaCl + CO_2 + H_2O$. *e*) $2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$. *f*) Sin reacción. **20.30** 5.59 L. **20.34** Primero reacciona Mg con HNO_3 para formar $Mg(NO_3)_2$. En calentamiento, $2Mg(NO_3)_2 \longrightarrow 2MgO + 4NO_2 + O_2$. **20.36** El tercer electrón se desprendió del centro de neón. **20.38** El helio tiene una configuración de gas noble de nivel cerrado. **20.40** *a*) CaO. *b*) $Ca(OH)_2$. *c*) Una suspensión acuosa de $Ca(OH)_2$. **20.44** 60.7 h. **20.46** *a*) 1.03 V. *b*) 3.32×10^4 kJ/mol. **20.48** $4Al(NO_3)_3 \longrightarrow 2Al_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2$. **20.50** Porque Al_2Cl_6 se disocia para formar $AlCl_3$. **20.52** De sp^3 a sp^2. **20.54** 65.4 g/mol. **20.56** No. **20.58** *a*) 1482 kJ/mol. *b*) 3152.8 kJ/mol. **20.60** El magnesio reacciona con nitrógeno para formar nitruro de magnesio. **20.62** *a*) Al^{3+} se hidroliza en agua para producir iones H^+. *b*) $Al(OH)_3$ se disuelve en una base fuerte para formar $Al(OH)_4^-$. **20.64** $CaO + 2HCl \longrightarrow CaCl_2 + H_2O$. **20.66** Transiciones electrónicas (en la región visible) entre niveles de energía con espacios pequeños entre sí. **20.68** NaF: aditivo de la pasta de dientes; Li_2CO_3: para tratar enfermedades mentales; $Mg(OH)_2$: antiácido; $CaCO_3$; antiácido; $BaSO_4$: para el diagnóstico por rayos X del sistema digestivo; $Al(OH)_2NaCO_3$: antiácido. **20.70** *i*) Tanto el Li como el Mg forman óxidos. *ii*) Al igual que el Mg, el Li forma nitruros. *iii*) Los carbonatos, fluoruros y fosfatos de Li y Mg tienen solubilidades bajas. **20.72** Zn. **20.74** D < A < C < B. **20.76** 727 atm.

CAPÍTULO 21

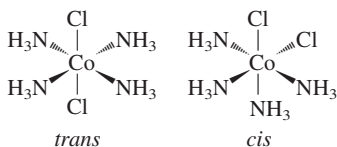
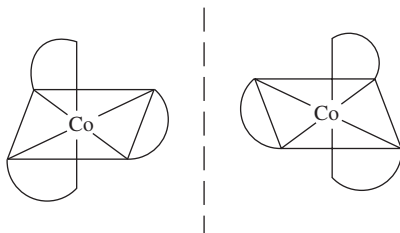
21.12 *a*) El hidrógeno reacciona con los metales alcalinos para formar hidruros. *b*) El hidrógeno reacciona con el oxígeno para formar agua. **21.14** Use el paladio metálico para separar el hidrógeno de otros gases. **21.16** 11 kg. **21.18** *a*) $H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$. *b*) $N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$. *c*) $2Li + H_2 \longrightarrow 2LiH$, $LiH + H_2O \longrightarrow LiOH + H_2$. **21.26** $:C{\equiv}C:^{2-}$. **21.28** *a*) $2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$, *b*) CO_2 reacciona con la disolución de $Ca(OH)_2$ para formar un precipitado blanco ($CaCO_3$). **21.30** En calentamiento, el ion bicarbonato se descompone: $2HCO_3^- \longrightarrow CO_3^{2-} + H_2O + CO_2$. Los iones Mg^{2+} se combinan con iones CO_3^{2-} para formar $MgCO_3$. **21.32** Primero, $2NaOH + CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O$. Luego, $Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow 2NaHCO_3$. **21.34** Sí. **21.40** *a*) $2NaNO_3 \longrightarrow 2NaNO_2 + O_2$. *b*) $NaNO_3 + C \longrightarrow NaNO_2 + CO$. **21.42** $2NH_3 + CO_2 \longrightarrow (NH_2)_2CO + H_2O$. A altas presiones. **21.44** NH_4Cl se descompone para formar NH_3 y HCl. **21.46** N está en su estado de oxidación más alto (+5) en HNO_3. **21.48** Reacción favorecida: $4Zn + NO_3^- + 10H^+ \longrightarrow 4Zn^{2+} + NH_4^+ + 3H_2O$. **21.50** Lineal. **21.52** −1168 kJ/mol. **21.54** P_4. 125 g/mol. **21.56** $P_4O_{10} + 4HNO_3 \longrightarrow 2N_2O_5 + 4HPO_3$. 60.4 g. **21.58** sp^3 **21.66** −198.3 kJ/mol, 6×10^{34}, 6×10^{34}. **21.68** 0; −1. **21.70** 4.4×10^{11} mol; 1.4×10^{13} g. **21.72** 79.1 g. **21.74** Los átomos de Cl, Br e I son muy voluminosos alrededor del átomo de S. **21.76** 35 g. **21.78** $9H_2SO_4 + 8NaI \longrightarrow H_2S + 4I_2 + 4H_2O + 8NaHSO_4$. **21.82** $H_2SO_4 + NaCl \longrightarrow HCl + NaHSO_4$. El gas HCl se escapa, llevando el equilibrio hacia la derecha. **21.84** 25.3 L. **21.86** El ácido sulfúrico oxida el bromuro de sodio a bromo molecular. **21.88** 2.81 L. **21.90** $I_2O_5 + 5CO \longrightarrow I_2 + 5CO_2$. C se oxida; I se reduce. **21.92** *a*) $SiCl_4$. *b*) F^-. *c*) F. *d*) CO_2. **21.94** Sin cambio. **21.96** *a*) $2Na + D_2O \longrightarrow 2NaOD + D_2$. *b*) $2D_2O \longrightarrow 2D_2 + O_2$ (electrólisis). $D_2 + Cl_2 \longrightarrow 2DCl$. *c*) $Mg_3N_2 + 6D_2O \longrightarrow 3Mg(OD)_2 + 2ND_3$. *d*) $CaC_2 + 2D_2O \longrightarrow C_2D_2 + Ca(OD)_2$. *e*) $Be_2C + 4D_2O \longrightarrow 2Be(OD)_2 + CD_4$. *f*) $SO_3 + D_2O \longrightarrow D_2SO_4$. **21.98** *a*) A presión alta, el agua hierve por encima de 100°C. *b*) De manera que el agua puede fundir un área más grande de depósito de azufre. *c*) Los depósitos de azufre son estructuralmente débiles. La extracción convencional sería peligrosa. **21.100** El enlace C—D se rompe a una velocidad más lenta. **21.102** El oxígeno molecular

es un agente oxidante potente que reacciona con sustancias como la glucosa para liberar energía para el crecimiento y las funciones corporales. El nitrógeno molecular (que contiene el enlace triple nitrógeno-a-nitrógeno) es demasiado no reactivo a temperatura ambiente como para que su uso sea práctico. **21.104** 25°C: 9.61×10^{-22}; 1000°C: 138. La alta temperatura favorece la formación de CO. **21.106** 1.18.

CAPÍTULO 22

22.12 *a*) +3. *b*) 6. *c*) Oxalato. **22.14** *a*) Na: +1, Mo: +6. *b*) Mg: +2, W: +6. *c*) Fe: 0. **22.16** *a*) *cis*-dicloro-bis(etilendiamina) cobalto(III). *b*) Cloruro de pentaaminocloroplatino(IV). *c*) Cloruro de pentaaminoclorocobalto(III). **22.18** *a*) $[Cr(en)_2Cl_2]^+$. *b*) $Fe(CO)_5$, *c*) $K_2[Cu(CN)_4]$. *d*) $[Co(NH_3)_4(H_2O)Cl]Cl_2$. **22.24** *a*) 2. *b*) 2. **22.26** *a*) Dos isómeros geométricos:

trans: Co con Cl, Cl (axiales), H_3N, NH_3, H_3N, NH_3 — *trans*

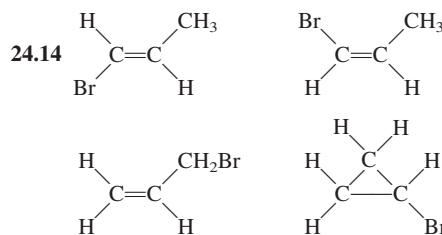
cis: Co con Cl, Cl, H_3N, H_3N, NH_3, NH_3 — *cis*

b) dos isómeros ópticos:

22.34 CN^- es un ligante de campo fuerte. Absorbe cerca UV (azul), así que toma un color amarillo. **22.36** *a*) Naranja. *b*) 255 kJ/mol. **22.38** $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$. 2 moles. **22.42** Use la etiqueta $^{14}CN^-$ (en NaCN). **22.44** Primero se forma $Cu(CN)_2$ (blanco). Se redisuelve como $Cu(CN)_4^{2-}$. **22.46** 1.4×10^2. **22.48** Mn^{3+}. $3d^5$ (Cr^{3+}) es una configuración electrónica estable. **22.50** Ti: +3; Fe: +3. **22.52** Cuatro átomos de Fe por molécula de hemoglobina. 1.6×10^4 g/mol. **22.54** *a*) $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$. *b*) $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$. *c*) $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$. Comparar la conductancia eléctrica con disoluciones de NaCl, $MgCl_2$ y $FeCl_3$ de la misma concentración molar. **22.56** -1.8×10^2 kJ/mol; 6×10^{30}. **22.58** El hierro es el más abundante. **22.60** La oxihemoglobina es de espín bajo y por lo tanto absorbe luz de energía más alta. **22.62** Todos con excepción de Fe^{2+}, Cu^{2+} y CO^{2+}. Los iones incoloros tienen configuraciones electrónicas d^0 y d^{10}. **22.64** Medidas de momento dipolo. **22.66** EDTA se apropia de iones metálicos esenciales (Ca^{2+}, Mg^{2+}). **22.68** 3. **22.70** 1.0×10^{-18} *M*. **22.72** 2.2×10^{-20} *M*. **22.74** *a*) 2.7×10^6. *b*) Los iones Cu^+ son inestables en disolución. **22.76** *a*) Cu^{3+} es inestable en disolución debido a que puede reducirse fácilmente. *b*) Hexafluorocuprato de potasio(III). Octaédrico. Paramagnético. *c*) Diamagnético.

CAPÍTULO 23

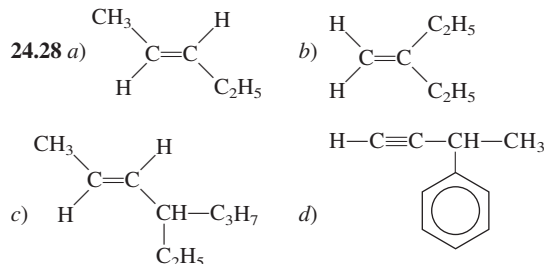
23.6 *a*) $^{0}_{-1}\beta$. *b*) $^{40}_{20}Ca$. *c*) $^{4}_{2}\alpha$. *d*) $^{1}_{0}n$. **23.14** *a*) $^{9}_{3}Li$. *b*) $^{25}_{11}Na$. *c*) $^{48}_{21}Sc$. **23.16** $^{17}_{10}Ne$. *b*) $^{45}_{20}Ca$. *c*) $^{92}_{43}Tc$. *d*) $^{195}_{80}Hg$. *e*) $^{242}_{96}Cm$. **23.18** 6×10^9 kg/s. **23.20** *a*) 4.55×10^{-12} J; 1.14×10^{-12} J/nucleón. *b*) 2.36×10^{-10} J; 1.28×10^{-12} J/nucleón. **23.24** 0.251 d^{-1}. 2.77 d. **23.26** 2.7 d. **23.28** $^{208}_{82}Pb$. **23.30** A: 0; B: 0.25 mol; C: 0; D: 0.75 mol. **23.34** *a*) $^{80}_{34}Se + ^{2}_{1}H \longrightarrow ^{1}_{1}p + ^{81}_{34}Se$. *b*) $^{9}_{4}Be + ^{2}_{1}H \longrightarrow 2^{1}_{1}p + ^{9}_{3}Li$. *c*) $^{10}_{5}B + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{4}_{2}\alpha + ^{7}_{3}Li$. **23.36** $^{198}_{80}Hg + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{198}_{79}Au + ^{1}_{1}p$. **23.48** IO_3^- sólo se forma a partir de IO_4^-. **23.50** Incorporar Fe-59 dentro del cuerpo de una persona. Después de algunos días aislar los glóbulos rojos y vigilar la radiactividad de las moléculas de hemoglobina. **23.52** Un principio de exclusión análogo al de Pauli para nucleones. **23.54** *a*) 0.343 mCi. *b*) $^{237}_{93}Np \longrightarrow ^{4}_{2}\alpha + ^{233}_{91}Pa$. **23.56** *a*) 1.040×10^{-12} J/nucleón. *b*) 1.111×10^{-12} J/nucleón. *c*) 1.199×10^{-12} J/nucleón. *d*) 1.410×10^{-12} J/nucleón. **23.58** $^{18}_{7}N \longrightarrow ^{18}_{8}O + ^{0}_{-1}\beta$. **23.60** Datación radiactiva. **23.62** $^{209}_{83}Bi + ^{4}_{2}\alpha \longrightarrow ^{211}_{85}At + 2^{1}_{0}n$. *b*) $^{209}_{83}Bi(\alpha,2n)^{211}_{85}At$. **23.64** El Sol ejerce una gravedad mucho mayor sobre las partículas. **23.66** 2.77×10^3 años. **23.68** *a*) $^{40}_{19}K \longrightarrow ^{40}_{18}Ar + ^{0}_{+1}\beta$. *b*) 3.0×10^9 años. **23.70** *a*) 5.59×10^{-15} J, 2.84×10^{-13} J. *b*) 0.024 mol. *c*) 4.26×10^6 kJ. **23.72** 2.7×10^{14} I-131 átomos. **23.74** 5.9×10^{23}/mol. **23.76** Todas menos gravitacional. **23.78** U-238 y Th-232. Vidas medias largas. **23.80** 8.3×10^{-4} nm. **23.82** $^{3}_{1}H$. **23.84** Los neutrones reflejados propician una reacción en cadena. **23.86** 2.1×10^2 g/mol. **23.88** *a*) $^{238}_{94}Pu \longrightarrow ^{4}_{2}\alpha + ^{234}_{92}U$. *b*) $t = 0$: 0.58 mW; $t = 10$ años: 0.53 mW. **23.90** 0.49 rem. **23.92** La alta temperatura que se alcanzó durante la reacción en cadena provoca una fusión nuclear de pequeña escala: $^{2}_{1}H + ^{3}_{1}H \longrightarrow ^{4}_{2}He + ^{1}_{0}n$. Los neutrones adicionales producirán una bomba de fisión más potente. **23.94** 21.5 mL. **23.96** No. De acuerdo con la ecuación (23.1), la energía y la masa son interconvertibles.

CAPÍTULO 24

24.12 $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Cl$. $CH_3CH_2CH_2CHClCH_3$. $CH_3CH_2CHClCH_2CH_3$.

24.14 (H)(Br)C=C(CH$_3$)(H); (Br)(H)C=C(CH$_3$)(H); (H)(H)C=C(CH$_2$Br)(H); ciclopropano con H, H, H, H, H, Br

24.16 *a*) Alqueno o cicloalcano. *b*) Alquino. *c*) Alcano. *d*) Igual que *a*). *e*) Alquino. **24.18** No, demasiada tensión. **24.20** *a*) Es alcano y *b*) es alqueno. Sólo un alqueno reacciona con un halogenuro de hidrógeno e hidrógeno. **24.22** −630.8 kJ/mol. **24.24** *a*) *cis*-1,2-diclorociclopropano. *b*) *trans*-1,2-diclorociclopropano. **24.26** *a*) 2-metilpentano. *b*) 2,3,4-trimetilhexano. *c*) 3-etilhexano. *d*) 3-metil-1,4-pentadieno. *e*) 2-pentina. *f*) 3-fenil-1-penteno.

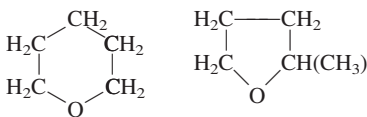
24.28 *a*) (CH$_3$)(H)C=C(H)(C$_2$H$_5$) *b*) (H)(H)C=C(C$_2$H$_5$)(C$_2$H$_5$)

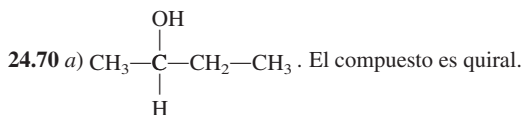
c) (CH$_3$)(H)C=C(H)(CH(C$_2$H$_5$)—C$_3$H$_7$) *d*) H—C≡C—CH(C$_6$H$_5$)—CH$_3$

24.32 *a*) 1,3-dicloro-4-metilbenceno. *b*) 2-etil-l,4-dinitrobenceno. *c*) 1,2,4,5-tetrametilbenceno. **24.36** *a*) Éter. *b*) Amina. *c*) Aldehído. *d*) Cetona. *e*) Ácido carboxílico. *f*) Alcohol. *g*) Aminoácido. **24.38** $HCOOH + CH_3OH \longrightarrow HCOOCH_3 + H_2O$. Formiato de metilo. **24.40** $(CH_3)_2CH—O—CH_3$. **24.42** *a*) Cetona. *b*) Éster, *c*) Éter.

24.44 −174 kJ/mol. **24.46** *a*), *c*), *d*), *f*). **24.48** *a*) Alcohol de frotamiento. *b*) Vinagre. *c*) Bolas de naftalina. *d*) Síntesis orgánica. *e*) Síntesis orgánica. *f*) Anticongelante. *g*) Gas natural. *h*) Polímero sintético. **24.50** *a*) 3. *b*) 16. *c*) 6. **24.52** *a*) C: 15.81 mg, H: 1.33 mg, O: 3.49 mg. *b*) C_6H_6O.

c) Fenol. (anillo bencénico)—OH

24.54 Fórmula empírica y molecular: $C_5H_{10}O$. 88.7 g/mol.

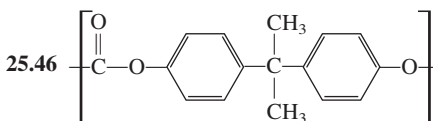
(anillo de tetrahidropirano: CH_2, H_2C, CH_2, H_2C, CH_2, O) (anillo de 2-metiltetrahidrofurano: H_2C—CH_2, H_2C, $CH(CH_3)$, O)

$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}CH_3$. **24.56** *a*) Átomos de C unidos al grupo metilo y al grupo amino y al átomo de H. *b*) Los átomos de C unidos a Br. **24.58** CH_3CH_2CHO. **24.60** *a*) Alcohol. *b*) Éter. *c*) Aldehído. *d*) Ácido carboxílico. *e*) Amina. **24.62** Los ácidos en el jugo de limón convierten las aminas en sales de amonio, las cuales tienen presiones de vapor muy bajas. **24.64** Metano (CH_4), etanol (C_2H_5OH), metanol (CH_3OH), isopropanol (C_3H_7OH), glicol de etileno (CH_2OHCH_2OH), naftaleno ($C_{10}H_8$), ácido acético (CH_3COOH). **24.66** *a*) 1. *b*) 2. *c*) 5. **24.68** El Br_2 se disocia en átomos de Br, los cuales reaccionan con CH_4 para formar CH_3Br y HBr.

24.70 *a*) $CH_3{-}C(OH)(H){-}CH_2{-}CH_3$. El compuesto es quiral.

b) El producto es una mezcla racémica.

24.72 $CH_3CH_2CH_2OH$ o $CH_3{-}CH(OH){-}CH_3$. **24.74** *a*) Reacción entre glicerol y ácido carboxílico (formación de un éster). *b*) Grasa o aceite (mostrado en el problema) +NaOH ⟶ glicerol + $3RCOO^-Na^+$ (jabón). *c*) Las moléculas que tienen más enlaces C═C son más difíciles de empacar apretadamente. En consecuencia, tienen un punto de fusión más bajo. *d*) Gas H_2 con un catalizador homogéneo o heterogéneo. *e*) 123.

CAPÍTULO 25

25.8 $-\!\!(CH_2{-}CHCl{-}CH_2{-}CCl_2)\!\!-$. **25.10** Mediante una reacción de adición que implique monómeros de estireno. **25.12** *a*) $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$. *b*) $HO_2C(CH_2)_6NH_2$.. **25.22** A 35°C la enzima comienza a desnaturalizarse. **25.28** Las proteínas están compuestas por 20 aminoácidos. Los ácidos nucleicos están compuestos sólo por cuatro elementos constitutivos (purinas, pirimidinas, azúcar, grupo fosfato). **25.30** Los pares base C-G tienen tres enlaces de hidrógeno y un punto de ebullición más alto; los pares base A-T tienen dos enlaces hidrógeno. **25.32** Los músculos de las piernas son activos, tienen una velocidad metabólica y por tanto una alta concentración de mioglobina. El contenido de hierro en Mb hace que la carne se vea oscura. **25.34** Los insectos tienen sangre que no contiene hemoglobina. Es poco probable que un insecto del tamaño humano pudiera obtener suficiente oxígeno para el metabolismo mediante difusión. **25.36** Hay cuatro átomos de Fe por molécula de hemoglobina. 1.6×10^4 g/mol. **25.38** En su mayoría fuerzas de dispersión. **25.40** Gli-Ala-Fe-Glu-His-Gli-Ala-Leu-Val. **25.42** No. Las enzimas sólo actúan en uno de los dos isómeros ópticos de un compuesto. **25.44** 315 K.

25.46 $-\!\!\left[C(=O){-}O{-}C_6H_4{-}C(CH_3)_2{-}C_6H_4{-}O\right]\!\!-$

25.48 *a*) El grupo —COOH. *b*) pH = 1.0: la valina es la forma completamente protonada. pH = 7.0: sólo el grupo —COOH se ionizó. pH = 12.0: ambos grupos están ionizados. **25.50** *a*) sp^3. *b*) Cisteína. *c*) $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$. El término $-T\Delta S$ hará a ΔG negativo a alta temperatura. *d*) $\frac{1}{105}$. *e*) La oxidación produce la formación de un enlace disulfuro y elimina el olor, lo cual se debe al grupo —SH.

CRÉDITOS

ACERCA DEL AUTOR

© Margaret A. Chang

TABLA DE CONTENIDOS

página IX (arriba): © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Charles Winter, fotógrafo; página IX (abajo): © C. Powell, página Fowler & D. Perkins/Photo Researchers; página X (arriba): © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Charles Winter, fotógrafo; página X (abajo): © National Oceanic and Atmospheric Administration/Department of Commerce; página XI (arriba): National Oceanic and Atmospheric Administration/Department of Commerce; página XI (abajo): © Bill Stormont/Corbis Images; página XII (arriba): © Michael Freeman/Corbis; página XII (abajo): © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Charles Winter, fotógrafo: página XIII (arriba): © G. N Lewis/Dover Publications; página XIII (abajo): Cortesía, doctora Aneel Aggarwal y Stephen C. Harrison, Departamento de bioquímica y biología molecular, Harvard University, de A. K. Aggarwal, *et al*., Reconocimiento de un operador de ADN por el represor de un bacteriófago 434: Una imagen de alta resolución. Science 242, (11 de noviembre de 1988) páginas 899-907. © AAAS; página XIV (arriba): © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo: página XIV (abajo): © Richard Megna/Fundamental Photographs; página XV (arriba): © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; página XV (abajo): © Videodiscovery; página XVI (arriba): © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Amy Mendelson, fotógrafa; página XVI (abajo): © Allan Morgan/Peter Arnold; página XVII (arriba): © Corbis/Vol. 188; página XVII (abajo): © National Lime Association; página XVIII (arriba): © Nathan S. Lewis, California Institute of Technology; página XVIII (abajo): © James L. Dye; página XIX (arriba): © NASA; página XIX (abajo): © Al Lemme/Fritz Goro; página XX (arriba): Jeff Hester, Arizona State University y NASA, imagen producida por AURA/STSci; página XX (abajo): © Jean Miele/Corbis; página XXI: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo.

CAPÍTULO 1

Apertura: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Charles Winter, fotógrafo: figura 1.1*a*: © Jean Claude Revy/Phototake; figura 1.1*b*: © T.J. Florian/Rainbow; figura 1.1*c*: © David Parker/Seagate/Photo Researchers; figura 1.1*d*: Cortesía, Dr. Milt Gordon; figura 1.2: © B.A.E. Inc./Alamy Images; 10: © NASA; figura 1.4 (ambas): © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; figura 1.7: © Fritz Goro/Time & Life Pictures/Getty Images; página 15: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo: página 17 (arriba): © NASA; figura 1.9: BIPM (Buró Internacional de Pesos y Medidas/Bureau International des Poids et Mesures, www.bipm.org): página 19 (arriba): © Comstock; página 19 (abajo): © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Stephen Frisch, fotógrafo; página 20: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; página 21: © NASA/JPL; figura 1.12: cortesía de Mettler; página 30: © Charles D. Winter/Photo Researchers; página 38: © Chris Butler/Science Photo Library/Photo Researchers.

CAPÍTULO 2

Apertura: © C. Powell, P. Fowler & D. Perkins/Photo Researchers; figura 2.4 (todas): © Richard Megna/Fundamental Photographs; página 48: © The Image Bank/Getty Images; página 57 (centro): © Andrew Lambert/Photo Researchers; figura 2.13*c*: © E.R. Degginger/Color-Pic; páginas 58, 60: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; figura 2.16: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo.

CAPÍTULO 3

Apertura: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Charles D. Winter, fotógrafo; página 81: © Andrew Popper/Picture Group; figura 3.1: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Stephen Frisch, fotógrafo; página 83: cortesía del National Scientific Balloon Facility/Palestine, Texas; página 84: © E.R. Degginger/Color-Pic; página 85: © L.V. Bergman/The Bergman Collection; página 86: Steve Allen/Getty Images; página 87: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; página 91: © Wards Natural Science Establishment; páginas 96, 102: © McGraw-Hi11 Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; página 106: © Merlin Metalworks, Inc.; página 108: © Grant Heilman/Grant Heilman Photography.

CAPÍTULO 4

Apertura: © National Oceanic and Atmospheric Administration/Department of Commerce; figura 4.l (todas): © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; figura 4.3: © McGraw-Hi11 Higher Education, Inc./Charles Winter, fotógrafo; figura 4.4: © McGraw-Hi11 Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; figura 4.5: © McGraw-Hi11 Higher Education, Inc./Charles Winter, fotógrafo; página 127 (abajo): © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; página 129: © Sheila Terry/Photo Researchers; figura 4.6: © McGraw-Hill Higher Education. Inc./Ken Karp, fotógrafo; página 132: © McGraw-Hill Higher Education. Inc./Ken Karp, fotógrafo; figura 4.9, 4.10*a-b*, 4.12*a*: © McGraw-Hill Higher Education. Inc./Ken Karp, fotógrafo; figura 4.l2*b*: © E.R. Degginger/Color-Pic; figura 4.12*c*: © McGraw-Hill Higher Education. Inc./Ken Karp, fotógrafo; figura 4.13*a*: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Charles Winter, fotógrafo; figura 4.13*b*, 4.14*a-b*: © McGraw-Hill Higher Education. Inc./Ken Karp, fotógrafo; figura 4.l5*a-c*: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Stephen Frisch, fotógrafo; figura 4.17: © Mula & Haramaty/Phototake; página 146: © Jim Varney/Photo Researchers; páginas 148, 149; © McGraw-Hill Higher Education. Inc./Ken Karp, fotógrafo; figura 4.20 (todas): © McGraw-Hill Higher Education. Inc./Ken Karp, fotógrafo; página 153: © McGraw-Hill Higher Education. Inc./Ken Karp, fotógrafo; figuras 4.21*a-b*, 4.22, página 157 (abajo): © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; página 158: © cortesía de Dow Chemical USA; página 171: © Dirk Halstead.

CAPÍTULO 5

Apertura: National Oceanic and Atmospheric Administration/Department of Commerce; página 175: © McGraw-Hi11 Higher Education. Inc./Ken Karp, fotógrafo; figura 5.11: © McGraw-Hill Higher Education. Inc./Ken Karp, fotógrafo; página 188: cortesía de National Scientific Balloon Facility/Palestine, Texas; página 189: © Mark Antman/Image Works; página 194: © E.R. Degginger/Color-Pic; página 195: © cortesía de General Motors; página 196: © Fred J. Maroon/Photo Researchers; página 203: © Royalty-Free/Corbis; página 208: © NASA; figura 5.20: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; página 210: © Carl. E. Wieman/University of Colorado, Boulder; página 227 (ambas): © Roger Ressmeyer/Corbis.

CAPÍTULO 6

Apertura: © Bill Stormont/Corbis Images; página 230: © Jacques Jangoux/Photo Researchers; página 231: © Edward Kinsman/Photo Researchers; página 232 (abajo) © McGraw-Hill Higher Education. Inc./Charles Winter, fotógrafo; figura 6.2: © UPI/Corbis; página 234: © 1994 Richard Megna, Fundamental Photographs, NYC; página 239: © Grafton Smith Photography; página 242: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Stephen Frisch, fotógrafo; página 244: © Richard Megna/Fundamental Photographs, Nueva York; página 245: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Stephen Frisch, fotógrafo; página 253 (arriba): © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; página 253 (abajo): © cortesía de Diamond Information Center; página

254: © E.R. Degginger/Color-Pic; página 256: © E.R. Degginger/Color-Pic; página 257: © cortesía de T. Eisner y Daniel Aneshansley/Cornell University; página 258: © Orgo-Thermite; página 273: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo.

CAPÍTULO 7

Apertura: © Michael Freeman/Corbis Images; figura 7.1: © Volvox/Index Stock Imagery/Photolibrary; figura 7.4: © 1994 B.S.I.P./Custom Medical Stock Photo; página 283: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Stephen Frisch, fotógrafo; figura 7.7: © Joel Gordon 1979; página 289: © profesor Ahmed H. Zewail/California Institute of Technology, departamento de química; figura 7.14 (ambas): © Educational Development Center; página 292 (izquierda): © Dr. Stanley Flegler/Visuals Unlimited; página 292 (derecha): © IBM San Jose Research Laboratory; página 321: © Jay M. Pasachoff/Williams College.

CAPÍTULO 8

Apertura: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Charles Winter, fotógrafo; p. 324: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Charles Winter, fotógrafo; figura 8.10 (Na), (Cl2), (Ar): © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; figura 8.10 (Mg), (Al), (S8): © L.V. Bergman/The Bergman Collection; figura 8.10 (Si): © Frank Wing/Stock Boston; figura 8.10 (P4): © Albert Fenn/Getty Images; figura 8.14 (Li), (Na): © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; figura 8.14 (K): © Albert Fenn/Getty Images; figura 8.14 (Rb), (Cs): © L.V. Bergman/The Bergman Collection; figura 8.15 (Be), (Mg), (Ca), (Sr), (Ba): © L.V. Bergman/The Bergman Collection; figura 8.15 (Ra): cortesía, Fred Bayer. Imagen de www.bayerf.de/pse; figura 8.16 (Ga): © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Charles Winter, fotógrafo; figura 8.16 (B), (Al), (In): L.V. Bergman/The Bergman Collection; figura 8.17 (grafito): © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; figura 8.17 (diamante): © cortesía de Diamond Information Center; figura 8.17 (Si): © Frank Wing/Stock Boston; figura 8.17 (Ge): © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; figura 8.17 (Sn): © L.V. Bergman/The Bergman Collection; figura 8.17 (Pb): © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; figura 8.18 (P): © Albert Fenn/Getty Images; figura 8.18 (As), (Sb), (Bi): © L.V. Bergman/The Bergman Collection; figura 8.18 (N2): © Charles D. Winter/Photo Researchers; figura 8.19 (S8), (Se8): © L.V. Bergman/The Bergman Collection; figura 8.19 (Te): © McGraw-Hill Higher Education. Inc./Ken Karp, fotógrafo; figura 8.20: © Joel Gordon 1979; figura 8.21 (todas): © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; figura 8.22 (ambas) © Neil Bartlett; figura 8.23: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; página 355: © Culver Pictures.

CAPÍTULO 9

Apertura: © G.N. Lewis/Dover Publications; página 367: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; página 368: © Wards Natural Science Establishment; página 373 (arriba): © Liane Enkelis/Stock Boston; página 373 (abajo): © AP Images/Eckehard Schulz; página 384: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp. fotógrafo; página 387: © cortesía de James O. Schreck, profesor de química/University of Northern Colorado; página 393: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo.

CAPÍTULO 10

Apertura: Cortesía de Aneel Aggarwal, doctora y Stephen C. Harrison. Departamento de bioquímica y biología molecular, Harvard University, de A.K. Aggarwal, *et al.*, Reconocimiento de un operador de ADN por el represor de un bacteriófago 434; una imagen de alta resolución. Science 242 (11 de noviembre de 1988), páginas 899-907. © AAAS; figura 10.21: © Donald Clegg; página 450; © F. Stuart Westmorland/Photo Researchers.

CAPÍTULO 11

Apertura: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; figura 11.9: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; página 469 (arriba): © Hermann Eisenbeiss/Photo Researchers: figura 11.11: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; página 473: © Alan Carey/Image Works; página 477: © Tony Mendoza/Stock Boston; página 482: © Byron Quintard/Jacqueline McBride/Lawrence Livermore National Labs; página 484 (arriba): © Grant Heilman/Grant Heilman Photography; página 484 (abajo): © L.V. Bergman/The Bergman Collection; página 486: © cortesía de Edmund Catalogs; página 487: © cortesía de Railway Technical Research Institute, Tokio, Japón; página 488: © Christie's Images/Corbis Images: figura 11.37*a-d*, página 497, figura, 11.42: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; página 500: © Neal Preston/Corbis; página 502 (izquierda): © Andrew McClenaghan/Science Photo Library/Photo Researchers; página 502 (derecha): © E.R. Degginger/Color-Pic; página 510 (izquierda): © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; página 510 (derecha): © AFP Photo/Tony Ranze/Getty Images.

CAPÍTULO 12

Apertura: © Richard Megna/Fundamental Photographs; figura 12.1 (todas), página 524: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo: página 526: Bill Evans, U.S. Geological Survey; página 531: © Hank Morgan/Photo Researchers; página 532: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; figura 12.13 (todas): © David Phillips/Photo Researchers, página 536: © John Mead/Photo Researchers; página 542: © PUR® Drinking Water Systems, a division of Recovering Engineering, Inc.; figura 12.15: © Paul Weller; figura 12.16: © Royalty-Free/Corbis; página 550 (ambas): © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo: página 552: © George Holton/Photo Researchers, Inc.; página 554: © Michael Newman/PhotoEdit.

CAPÍTULO 13

Apertura, figuras 13.3, 13.7, página 572: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; página 580: © Francois Lochon/Gamma Press; figura 13.21: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; figura 13.25: © cortesía de Jason Matthey; figura 13.27: © General Motors Corp. Utilizado con autorización, GM Media Archives.

CAPÍTULO 14

Apertura: © Videodiscovery; página 616 (ambas): © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; página 624: © Collection Varin-Visage/Photo Researchers; figura 14.7, 14.10*a-b*, 14.11: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; página 645: © Barry Bishop/National Geographic Image Collection; página 656: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Stephen Frisch, fotógrafo.

CAPÍTULO 15

Apertura: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Amy Mendelson, fotógrafo; figura 15.2: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; página 667: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Stephen Frisch, fotógrafo; figura 15.9 (ambas): © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; figura 15.10: © Michael Melford; figura 15.11, página 699: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; página 711: © Kristen Brochmann/Fundamental Photographs.

CAPÍTULO 16

Apertura: © Allan Morgan/Peter Arnold; página 717: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; figura 16.1, 16.3: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; página 724: © profesores P.P. Botta y S. Correr/Science Picture Library/Photo Researchers, Inc.; figura 16.8: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; página 735: © CNRI/SPL/Science Source/Photo Researchers, Inc.; páginas 738, 739 (ambas): © McGraw-Hill Higher Educa-

tion, Inc./Ken Karp, fotógrafo; página 741: © Runk/Schoenberger/Grant Heilman Photography; páginas 743, 746: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; figuras 16.10, 16.11, 16.12 (todas): © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; página 753 (arriba a la izquierda): © Jody Dole/Image Bank/Getty Images; página 753 (arriba a la derecha): © Scientific American, marzo de 1970, vol. 222 núm. 3, página 88, foto de A. R. Terepka; figura 16.13 (todas): © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Stephen Frisch, fotógrafo; página 767 (todas): © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo.

CAPÍTULO 17

Apertura: © Corbis/vol. 188; figura 17.4: © E.R. Degginger/Color-Pic; figura 17.5: © NASA; página 776: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; figura 17.8: National Oceanic and Atmospheric Administration-NOAA; figura 17.9: © NASA; figura 17.10: © E.R. Degginger/Color-Pic; página 780: © Roger Ressmeyer/Corbis Images; figura 17.20 (izquierda): © NYC Parks Photo Archive/Fundamental Photographs; figura 17.20 (derecha): © Kristen Brochmann/Fundamental Photographs; figuras 17.22: © Owen Franken; 17.24: © Owen Franken; página 789: © James A. Sugar/Corbis Images; página 790: © Barth Falkenberg/Stock Boston; figura 17.26: © Stan Ries/Index Stock Imagery/Photolibrary; figura 17.29: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo.

CAPÍTULO 18

Apertura: © National Lime Association; página 803: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; página 805: © Matthias K. Gebbert University of Maryland, Baltimore Country/Departamento de Matemáticas y Estadísticas; página 807, 802: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; página 815: United States Postal Service; páginas 820-821: © McGraw-Hill Higher Ecucation, Inc./Ken Karp, fotógrafo.

CAPÍTULO 19

Apertura: © Nathan S. Lewis, California Institute of Technology; figura 19.2: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; página 860: © AP/Wide World Photos; página 844: © Derek Lovely; figura 19.12: © NASA; figura 19.13*a*: © E.R. Degginger/Color-Pic; figura 19.13*b*: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; figura 19.13*c*: © Donald Dietz/Stock Boston; figura 19.15: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; figura 19.18: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Stephen Frisch, fotógrafo; páginas 878, 880, 882 (ambas): © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo.

CAPÍTULO 20

Apertura: © James L. Dye; figura 20.2: © Lamont-Doherty/Dr. Bruce Heezen; figura 20.5: © Jeff Smith; figura 20.7: cortesía de Copper Development Association; figura 20.13: © Wards Natural Science Establishment; figura 20.14: © Aronson Photo/Stock Boston; figura 20.15: © Wards Natural Science Establishment; figura 20.16: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; figura 20.17: © Wards Natural Science Establishment; figura 20.19: © E.R. Degginger/Color-Pic; página 906 (ambas): © cortesía de Aluminum Company of America.

CAPÍTULO 21

Apertura: © NASA; página 918: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; figura 21.5: © cortesía de General Electric Research and Development Center; figura 21.6: © David Tejada/Tejada Photography, Inc.; página 923: © Jeff Smith; figura 21.7: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; figura 21.8: © O'Keefe/PhotoLink/Photodisc/Getty Images; página 931 (izquierda): © Bob Daemmrich/Daemmrich Photography; página 931 (derecha): © Jeff Roberson; página 934: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; figura 21.14: © LV Bergman/The Bergman Collection; página 938: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; figura 21.18: © Charles Beck/Vulcan Materials Company; figura 21.20: © Jim Brandenburg.

CAPÍTULO 22

Apertura: © Al Lemme/Fritz Goro; figura 22.4 (Sc), (Ti), (V), (Cr), (Mn), (Fe), (Co), (Ni): © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; figura 22.4 (Cu): © L.V. Bergman/The Bergman Collection; figuras 22.5, 22.6: © Wards Natural Science Establishment; página 965: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; figura 22.15: © Joel Gordon 1979: figura 22.20: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; página 975: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; página 978: cortesía del autor; página 984: Retrato de una mujer de la nobleza. Artista desconocido. Aceite en panel. Siglo XIX. Cortesía, Mead Art Museum, Amherst College, Amherst, Massachusetts. Gift of David Willis. AC 1995.63.

CAPÍTULO 23

Apertura: Jeff Hester, Arizona State University y NASA, imagen producida por AURA/STSci; página 988: Cortesía, Allen Mills, UC Riverside; figura 23.5: © Fermi Lab; figura 23.11: © Toby Talbot/AP Images; figura 23.12: © Marvin Lazarus/Photo Researchers; figura 23.13: © Los Alamos National Laboratories; página 1006: De Meshik, A.P. *et al.*: La operación de un antiguo reactor nuclear. Scientific American, noviembre de 2005; 293(5). Foto publicada en páginas 82-83. Foto de François Gauthier-Lafaye; página 1007 (arriba) © U.S. Department of Energy/Photo Researchers, Inc.; página 1007 (abajo): © NASA; figura 23.15: © Lawrence Livermore National Labs: figura 23.16: © U.S. Navy Photo/Department of Defense: figura 23.17 (ambos): © SIU/Visuals Unlimited; página 1012: © Alexander Tsiaras/Photo Researchers; página 1014: © McGraw-Hill Higher Education. Inc./Ken Karp, fotógrafo: página 1015: cortesía profesor Otto K. Harling, Dr. Peter J. Binns, Dr. Kent J. Riley, MIT/Harvard BNCT Group; página 1023: *Cristo y sus discípulos en Emmaus* por Han van Meegeren/Museo de Boijmans Van Beunuingen, Rotterdam.

CAPÍTULO 24

Apertura: © Jean Miele/Corbis; figura 24.1: © J.H. Robinson/Photo Researchers; página 1036: © Steve Gschmeissner/SPL/Photo Researchers; página 1037: © E.R. Degginger/Color-Pic; página 1038: © Laura Stern & John Pinston. Cortesía de Laura Stem/U.S. Geological Survey; página 1039: © IBM Corporation-Almaden Research Center: páginas 1043, 1023: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; página 1045: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo; página 1047: © Biophoto/Photo Researchers; página 1049: © cortesía de American Petroleum Institute; página 1058: © AP/Wide World Photos; página 1059: © Ed Bock/Corbis Images.

CAPÍTULO 25

Apertura, página 1063, figura 25.2: © McGraw-Hill Higher Education, Inc./Ken Karp, fotógrafo: figura 25.4: © Charles Weckler/Image Bank/Getty Images; página 1066: © Richard Hutchings/Photo Researchers; figura 25.7: E.R. Degginger/Color-Pic; página 1077: © Lawrence Berkeley Laboratory.

ÍNDICE ANALÍTICO

Los números de página seguidos de una “n” indican que la entrada se encuentra en las notas

A

B

C

D

E

H

I

N

O

P

Q

R

S

T

1 1A	2 2A	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8	9 8B	10	11 1B	12 2B	13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
1 **H** Hidrógeno 1.008																	2 **He** Helio 4.003
3 **Li** Litio 6.941	4 **Be** Berilio 9.012											5 **B** Boro 10.81	6 **C** Carbono 12.01	7 **N** Nitrógeno 14.01	8 **O** Oxígeno 16.00	9 **F** Flúor 19.00	10 **Ne** Neón 20.18
11 **Na** Sodio 22.99	12 **Mg** Magnesio 24.31											13 **Al** Aluminio 26.98	14 **Si** Silicio 28.09	15 **P** Fósforo 30.97	16 **S** Azufre 32.07	17 **Cl** Cloro 35.45	18 **Ar** Argón 39.95
19 **K** Potasio 39.10	20 **Ca** Calcio 40.08	21 **Sc** Escandio 44.96	22 **Ti** Titanio 47.88	23 **V** Vanadio 50.94	24 **Cr** Cromo 52.00	25 **Mn** Manganeso 54.94	26 **Fe** Hierro 55.85	27 **Co** Cobalto 58.93	28 **Ni** Níquel 58.69	29 **Cu** Cobre 63.55	30 **Zn** Zinc 65.39	31 **Ga** Galio 69.72	32 **Ge** Germanio 72.59	33 **As** Arsénico 74.92	34 **Se** Selenio 78.96	35 **Br** Bromo 79.90	36 **Kr** Criptón 83.80
37 **Rb** Rubidio 85.47	38 **Sr** Estroncio 87.62	39 **Y** Itrio 88.91	40 **Zr** Zirconio 91.22	41 **Nb** Niobio 92.91	42 **Mo** Molibdeno 95.94	43 **Tc** Tecnecio (98)	44 **Ru** Rutenio 101.1	45 **Rh** Rodio 102.9	46 **Pd** Paladio 106.4	47 **Ag** Plata 107.9	48 **Cd** Cadmio 112.4	49 **In** Indio 114.8	50 **Sn** Estaño 118.7	51 **Sb** Antimonio 121.8	52 **Te** Telurio 127.6	53 **I** Yodo 126.9	54 **Xe** Xenón 131.3
55 **Cs** Cesio 132.9	56 **Ba** Bario 137.3	57 **La** Lantano 138.9	72 **Hf** Hafnio 178.5	73 **Ta** Tántalo 180.9	74 **W** Tungsteno 183.9	75 **Re** Renio 186.2	76 **Os** Osmio 190.2	77 **Ir** Iridio 192.2	78 **Pt** Platino 195.1	79 **Au** Oro 197.0	80 **Hg** Mercurio 200.6	81 **Tl** Talio 204.4	82 **Pb** Plomo 207.2	83 **Bi** Bismuto 209.0	84 **Po** Polonio (210)	85 **At** Astato (210)	86 **Rn** Radón (222)
87 **Fr** Francio (223)	88 **Ra** Radio (226)	89 **Ac** Actinio (227)	104 **Rf** Rutherfordio (257)	105 **Db** Dubnio (260)	106 **Sg** Seaborgio (263)	107 **Bh** Bohrio (262)	108 **Hs** Hassio (265)	109 **Mt** Meitnerio (266)	110 **Ds** Darmstadtio (269)	111 **Rg** Roentgenio (272)	112	113	114	115	116	(117)	118

58 **Ce** Cerio 140.1	59 **Pr** Praseodimio 140.9	60 **Nd** Neodimio 144.2	61 **Pm** Promecio (147)	62 **Sm** Samario 150.4	63 **Eu** Europio 152.0	64 **Gd** Gadolinio 157.3	65 **Tb** Terbio 158.9	66 **Dy** Disprosio 162.5	67 **Ho** Holmio 164.9	68 **Er** Erbio 167.3	69 **Tm** Tulio 168.9	70 **Yb** Iterbio 173.0	71 **Lu** Lutecio 175.0
90 **Th** Torio 232.0	91 **Pa** Protactinio (231)	92 **U** Uranio 238.0	93 **Np** Neptunio (237)	94 **Pu** Plutonio (242)	95 **Am** Americio (243)	96 **Cm** Curio (247)	97 **Bk** Berkelio (247)	98 **Cf** Californio (249)	99 **Es** Einsteinio (254)	100 **Fm** Fermio (253)	101 **Md** Mendelevio (256)	102 **No** Nobelio (254)	103 **Lr** Laurencio (257)

Número atómico

Masa atómica

Metales

Metaloides

No metales

La designación del grupo 1-18 ha sido recomendada por la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) pero aún no está en uso. En este texto se usa la notación estadounidense estándar para los grupos (1A-8A y 1B-8B). No se han asignado nombres para los elementos 112-116 y 118. El elemento 117 todavía no se ha sintetizado.

Lista de elementos con sus símbolos y masas atómicas*

Elemento	Símbolo	Número atómico	Masa atómica**
Actinio	Ac	89	(227)
Aluminio	Al	13	26.98
Americio	Am	95	(243)
Antimonio	Sb	51	121.8
Argón	Ar	18	39.95
Arsénico	As	33	74.92
Astato	At	85	(210)
Azufre	S	16	32.07
Bario	Ba	56	137.3
Berilio	Be	4	9.012
Berkelio	Bk	97	(247)
Bismuto	Bi	83	209.0
Bohrio	Bh	107	(262)
Boro	B	5	10.81
Bromo	Br	35	79.90
Cadmio	Cd	48	112.4
Calcio	Ca	20	40.08
Californio	Cf	98	(249)
Carbono	C	6	12.01
Cerio	Ce	58	140.1
Cesio	Cs	55	132.9
Cloro	Cl	17	35.45
Cobalto	Co	27	58.93
Cobre	Cu	29	63.55
Criptón	Kr	36	83.80
Cromo	Cr	24	52.00
Curio	Cm	96	(247)
Darmstadtio	Ds	110	(269)
Disprosio	Dy	66	162.5
Dubnio	Db	105	(260)
Einstenio	Es	99	(254)
Erbio	Er	68	167.3
Escandio	Sc	21	44.96
Estaño	Sn	50	118.7
Estroncio	Sr	38	87.62
Europio	Eu	63	152.0
Fermio	Fm	100	(253)
Flúor	F	9	19.00
Fósforo	P	15	30.97
Francio	Fr	87	(223)
Gadolinio	Gd	64	157.3
Galio	Ga	31	69.72
Germanio	Ge	32	72.59
Hafnio	Hf	72	178.5
Hassio	Hs	108	(265)
Helio	He	2	4.003
Hidrógeno	H	1	1.008
Hierro	Fe	26	55.85
Holmio	Ho	67	164.9
Indio	In	49	114.8
Iridio	Ir	77	192.2
Iterbio	Yb	70	173.0
Itrio	Y	39	88.91
Lantano	La	57	138.9
Laurencio	Lr	103	(257)
Litio	Li	3	6.941
Lutecio	Lu	71	175.0
Magnesio	Mg	12	24.31
Manganeso	Mn	25	54.94
Meitnerio	Mt	109	(266)
Mendelevio	Md	101	(256)
Mercurio	Hg	80	200.6
Molibdeno	Mo	42	95.94
Neodimio	Nd	60	144.2
Neón	Ne	10	20.18
Neptunio	Np	93	(237)
Niobio	Nb	41	92.91
Níquel	Ni	28	58.69
Nitrógeno	N	7	14.01
Nobelio	No	102	(253)
Oro	Au	79	197.0
Osmio	Os	76	190.2
Oxígeno	O	8	16.00
Paladio	Pd	46	106.4
Plata	Ag	47	107.9
Platino	Pt	78	195.1
Plomo	Pb	82	207.2
Plutonio	Pu	94	(242)
Polonio	Po	84	(210)
Potasio	K	19	39.10
Praseodimio	Pr	59	140.9
Proactinio	Pa	91	(231)
Prometio	Pm	61	(147)
Radio	Ra	88	(226)
Radón	Rn	86	(222)
Renio	Re	75	186.2
Rodio	Rh	45	102.9
Roentgenio	Rg	111	(272)
Rubidio	Rb	37	85.47
Rutenio	Ru	44	101.1
Ruterfordio	Rf	104	(257)
Samario	Sm	62	150.4
Seaborgio	Sg	106	(263)
Selenio	Se	34	78.96
Silicio	Si	14	28.09
Sodio	Na	11	22.99
Talio	Tl	81	204.4
Tántalo	Ta	73	180.9
Tecnecio	Tc	43	(99)
Telurio	Te	52	127.6
Terbio	Tb	65	158.9
Titanio	Ti	22	47.88
Torio	Th	90	232.0
Tulio	Tm	69	168.9
Tungsteno	W	74	183.9
Uranio	U	92	238.0
Vanadio	V	23	50.94
Xenón	Xe	54	131.3
Yodo	I	53	126.9
Zinc	Zn	30	65.39
Zirconio	Zr	40	91.22

*Todas las masas atómicas tienen cuatro cifras significativas. Estos valores son los que recomienda el Comité para la Enseñanza de la Química de la International Union of Pure and Applied Chemistry.

**Los valores aproximados de las masas atómicas se señalan entre paréntesis.

Constantes fundamentales

Número de Avogadro	6.0221415×10^{23}
Carga electrónica (e)	$1.60217653 \times 10^{-19}$ C
Masa electrónica	$9.1093826 \times 10^{-28}$ g
Constante de Faraday (F)	96 485.3383 C/mol e^-
Constante de los gases (R)	8.314472 J/K · mol (0.082057 L · atm/K · mol)
Masa de neutrones	$1.67492728 \times 10^{-24}$ g
Constante de Planck (h)	$6.6260693 \times 10^{-34}$ J · s
Masa de protón	1.672621×10^{-24} g
Constante de Rydberg (R_H)	2.179872×10^{-8} J
Velocidad de la luz en el vacío	2.99792458×10^{8} m/s

Factores de conversión útiles y relaciones

1 lb = 453.6 g
1 gal = 3.785 L = 4 quarts
1 in = 2.54 cm (exactamente)
1 mi = 1.609 km
1 km = 0.6215 mi
1 pm = 1×10^{-12} m = 1×10^{-10} cm
1 atm = 760 mmHg = 760 torr = 101 325 N/m^2 = 101 325 Pa
1 cal = 4.184 J (exactamente)
1 L atm = 101.325 J
1 J = 1 C × 1 V

$$?°C = (°F - 32°F) \times \frac{5°C}{9°F}$$

$$?°F = \frac{9°F}{5°C} \times (°C) + 32°F$$

$$?K = (°C + 273.15°C)\,\frac{1\ K}{1°C}$$

Códigos de color para modelos moleculares

H

B

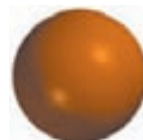
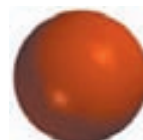
C

N

O

F

P

S

Cl

Br

I

Algunos prefijos utilizados con unidades SI

tera (T)	10^{12}	centi (c)	10^{-2}
giga (G)	10^{9}	milli (m)	10^{-3}
mega (M)	10^{6}	micro (μ)	10^{-6}
kilo (k)	10^{3}	nano (n)	10^{-9}
deci (d)	10^{-1}	pico (p)	10^{-12}

Índice de figuras y tablas importantes